

SULFINATO-KOMPLEXE VON
ÜBERGANGSMETALLEN, BINDUNGSISOMERIE UND
EINORDNUNG DES SULFINATO-O,O'-,
SULFINATO-O- UND SULFINATO-S-
LIGANDEN IN DIE SPEKTROCHEMISCHE SERIE

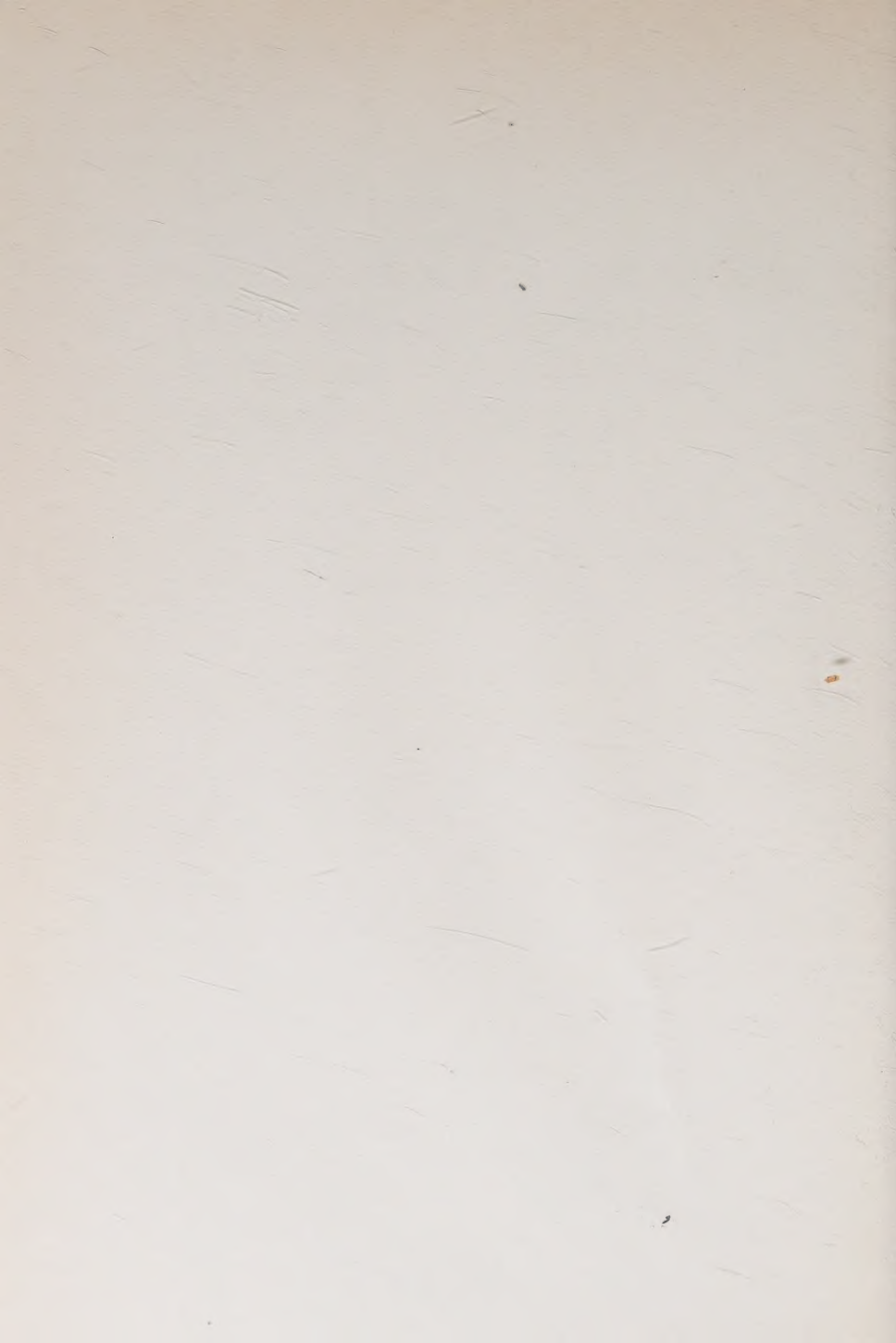
Der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ingo-Peter Lorenz
aus Grenzeck/Schlesien



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548612_0011



**SULFINATO-KOMPLEXE VON
ÜBERGANGSMETALLEN, BINDUNGSISOMERIE UND
EINORDNUNG DES SULFINATO-O,O'-,
SULFINATO-O- UND SULFINATO-S-
LIGANDEN IN DIE SPEKTROCHEMISCHE SERIE**

**Der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Ingo-Peter Lorenz
aus Grenzeck/Schlesien**

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1972

Dekan: Professor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter: Professor Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Wenig Menschen wissen,
wieviel man wissen muß, um zu wissen,
wie wenig man weiß

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Ekkehard Lindner
ausgeführt

Herrn Univ.-Doz. Dr. E. König, Institut für Physikalische
Chemie II, danke ich sehr herzlich für die Aufnahme und
Auswertung der Elektronenspektren sowie für die magneto-
chemischen Untersuchungen und Herrn Dr. G. Ritter, Physi-
kalisches Institut II, für die Aufnahme und Diskussion
der Mössbauer-Spektren.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

<u>Einleitung</u>	1
-------------------------	---

Allgemeiner Teil

1	Tris(organosulfinato-O,O')-metall(III)- Komplexe von Vanadin, Chrom und Eisen	7
1.1	Infrarot- und Elektronenspektren	8
1.2	Einordnung des Sulfinato-O,O'-Liganden in die spektrochemische Serie	15
1.3	Luminiszenz in Chrom(III)-Sulfinaten	15
1.4	Magnetisches Verhalten und ⁵⁷ Fe-Mössbauerspektren ..	17
2	Tris(organosulfinato-S)-Komplexe von Rhodium(III) ..	21
2.1	Darstellung und Eigenschaften	21
2.2	Infrarot- und Elektronenspektren	22
3	Tetrakis(methansulfinato-O,O')-zirkonium(IV)	24
3.1	Darstellung	24
3.2	Reaktionsmechanismus	25
4	Das Verhalten von Bis(organosulfinato-O,O')- metall(II)-Komplexen gegenüber Pyridin	26
4.1	Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-metall(II)- Komplexe von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel	26
4.2	Bis(methansulfinato)-tripyridin-eisen(II)	31
4.3	Bis(p-toluolsulfinato-S)-tetrapyridin-kupfer(II) ...	33
5	Das Verhalten von Bis(organosulfinato-O,O')- metall(II)-Komplexen des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers gegenüber 2,2'- Bipyridyl	35

5.1	Ligandenadditionsreaktionen von Bis(orga- nosulfinato-O,O')-metall(II)-Komplexen	37
5.1.1	Verbindungen des Typs II, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}$	38
5.1.2	Verbindungen des Typs III, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$	40
5.1.3	Verbindungen des Typs IV, $[\text{Mbipy}_3][\text{RSO}_2]_2$	45
5.2	Ligandenabspaltungsprozesse an Tris(2,2'- bipyridyl)-metall(II)-bis(organosulfinate- n) und Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipy- ridyl)-metall(II)-Komplexen	47
5.2.1	Bindungsisomere Bis(organosulfinato)- bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe von Eisen, Kobalt und Nickel	48
5.2.2	Bis(p-toluolsulfinato)-2,2'-bipyridyl-me- tall(II)-Komplexe von Eisen und Kupfer	52
5.3	Diskussion der Infrarotspektren	53
5.4	Zusammenhang des SO-Frequenzverhältnisses mit dem Sulfinato-Bindungstyp	59
5.5	Magnetisches Verhalten der Bindungsisomeren $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $R = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) und ^{57}Fe -Mössbauerspektren	62
5.6	Elektronenspektren der Bindungsisomeren $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$; $R = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)	66
5.7	Einordnung des Sulfinato-O- und -S-Liganden in die spektrochemische Serie	72
5.8	Nephelauxetischer Effekt des Sulfinato-O- und -S-Liganden	74

Experimenteller Teil

	Allgemeine Vorbemerkungen	77
	1. Arbeitsmethodik	77
	2. Darstellung der Ausgangsmaterialien	77
	3. Bemerkungen zu den Analysen	78
	4. Bemerkungen zu den Messungen	79
1	Tris(organosulfinato-S)-Komplexe von Rhodium(III)	80
1.1	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_3\text{Rh(OH}_2)_3$	80
1.2	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S(O)}_2)_3\text{Rh(OH}_2)_3$	81
1.3	$(\text{CH}_3\text{S(O)}_2)_3\text{Rh(OH}_2)_3$	81
2	Das Verhalten von Bis(organosulfinato-O,O')- metall(II)-Komplexen gegenüber Pyridin	82
2.1	Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-metall(II)- Komplexe von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel	82
2.1.1	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mnpy}_2$	82
2.1.2	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{FePy}_2$	82
2.1.3	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CoPy}_2$	83
2.1.4	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{NiPy}_2$	83
2.2	Bis(methansulfinato)-tripyridin-eisen(II)	83
2.2.1	$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe(OH}_2)_2$	83
2.2.2	$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{FePy}_3$	84
2.3	Bis(p-toluolsulfinato-S)-tetrapyridin-kupfer(II) ...	85
3	Das Verhalten von Bis(organosulfinato-O,O')- metall(II)-Komplexen des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers gegen- über 2,2'-Bipyridyl	85

3.1	Ligandenadditionsreaktionen von Bis(organo- sulfinato-O,O')-metall(II)-Komplexen	85
3.1.1	Verbindungen des Typs II, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}$	85
3.1.1.1	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mnbipy}$	85
3.1.1.2	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Mnbipy}$	86
3.1.1.3	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$	87
3.1.1.4	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}$	87
3.1.2	Verbindungen des Typs III, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$	88
3.1.2.1	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Crbipy}_2$	88
3.1.2.2	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Febipy}_2$	88
3.1.2.3	$(\text{CH}_3\text{S(O)}_2)_2\text{Febipy}_2$	89
3.1.2.4	$(\text{CH}_3\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$	89
3.1.2.5	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Cubipy}_2$	90
3.1.2.6	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}_2$	90
3.1.3	Verbindungen des Typs IV, $[\text{Mbipy}_3][\text{RSO}_2]_2$	91
3.1.3.1	$[\text{Febipy}_3][\text{CH}_3\text{SO}_2]_2$	91
3.1.3.2	$[\text{Febipy}_3][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]_2$	92
3.1.3.1	$[\text{Cobipy}_3][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]_2$	92
3.1.3.4	$[\text{Nibipy}_3][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]_2$	92
3.2	Ligandenabspaltungsprozesse an Tris(2,2'-bi- pyridyl)-metall(II)-bis(organosulfinaten) und Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipy- ridyl)-metall(II)-Komplexen	93
3.2.1	Bindungsisomere Bis(organosulfinato)-bis(2,2'- bipyridyl)-metall(II)-Komplexe von Eisen, Ko- balt und Nickel	93
3.2.1.1	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$	93
3.2.1.2	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Febipy}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	94

3.2.1.3	$(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Febipy}_2$	94
3.2.1.4	$(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Febipy}_2$	94
3.2.1.5	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Cobipy}_2$	95
3.2.1.6	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Cobipy}_2$	95
3.2.1.7	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Nibipy}_2$	95
3.2.1.8	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Nibipy}_2$	95
3.2.2	Irreversible Umwandlung der bindungsisomeren Komplexe $(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Mbipy}_2$ in $(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Mbipy}_2$...	96
3.2.2.1	M = Fe; in Pyridin	96
3.2.2.1.1	R = CH_3	96
3.2.2.1.2	R = $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	96
3.2.2.2	M = Fe; R = $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; in der Schmelze	97
3.2.2.3	M = Ni; R = $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; in Pyridin	97
3.2.2.4	M = Cu; R = $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; in Pyridin	98
3.2.3	Bis(p-toluolsulfinato)-2,2'-bipyridyl-me- tall(II)-Komplexe von Eisen und Kupfer	98
3.2.3.1	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$ aus $[\text{Febipy}_3][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]_2$	99
3.2.3.2	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$ aus $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Febipy}_2$	99
3.2.3.3	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Febipy}_2$ aus $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$	99
3.2.3.4	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Cubipy}$ aus $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Cubipy}_2$	100
3.2.3.5	$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Cubipy}_2$ aus $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Cubipy}$	100

<u>Zusammenfassung</u>	101
------------------------------	-----

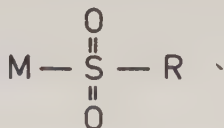
EINLEITUNG

Erst 110 Jahre nach der Veröffentlichung eines "Zinksalzes der Methyldithionsäure"¹⁾ gelang 1968 dessen Strukturaufklärung und Nachweis als Bis(methansulfinato)-zink(II)²⁾. In der Zwischenzeit wurde nur vereinzelt über Sulfinssäuren und ihre Komplexe berichtet³⁻⁸⁾, wobei aromatische Sulfinssäuren auch Eingang in die Analytische Chemie⁹⁻¹¹⁾ fanden. Eine weitaus größere Anzahl von Arbeiten erschien jedoch erst in den letzten acht Jahren. Dies hängt insbesondere mit dem ambivalenten Charakter des RSO_2^- -Liganden (R = organischer Rest) zusammen, der sich auf vier verschiedene Arten an Koordinationszentren

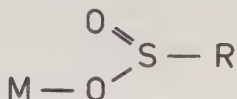
-
- 1) J.T.Hobson, Liebigs Ann. Chem. 106, 287 (1858).
 - 2) N.A.D.Carey und H.C.Clark, Canad. J. Chem. 46, 649 (1968).
 - 3) G.Wischin, Liebigs Ann. Chem. 139, 367 (1866).
 - 4) E.Frankland und A.Lawrance, J. chem. Soc. [London] 1879, 130; 1879, 244.
 - 5) W.Peters, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2567 (1905).
 - 6) M.S.Kharash und L.Chalkley jr., J. Amer. chem. Soc. 43, 611 (1921).
 - 7) F.C.Whitmore, F.H.Hamilton und N.Thurman, J. Amer. chem. Soc. 45, 1321 (1923).
 - 8) S.Coffey, J. chem. Soc. [London] 1926, 642.
 - 9) F.Feigl, Oesterr. Chem.-Ztg. 40, 535 (1937).
 - 10) J.V.Dubsky, E.Oravec und A.Langer, Chem. Obzor. 12, 41 (1937); C. A. 31, 5712 (1937).
 - 11) T.P.Forrest und D.E.Ryan, Canad. J. Chem. 36, 1674 (1958).

(M = Zentralion) zu binden vermag^{12,13)}:

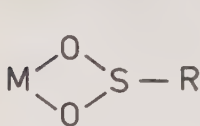
- a) Sulfinato-S-Komplex; das Zentralion ist direkt an den Schwefel gebunden:



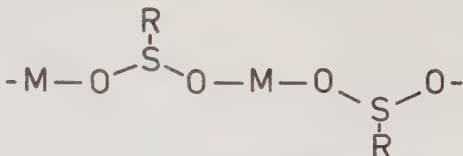
- b) Sulfinato-O-Komplex; die RSO_2^- -Gruppe ist über ein O-Atom mit dem Koordinationszentrum verknüpft:



- c) Sulfinato-O,O'-Komplex; der RSO_2^- -Ligand ist über beide O-Atome an das Zentralion koordiniert:

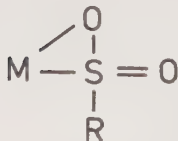


intramolekular

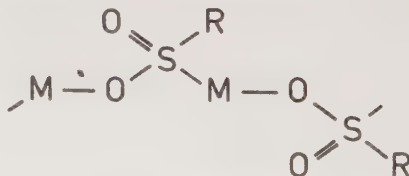


intermolekular

- d) Sulfinato-O,S-Komplex; die Koordination erfolgt über Sauerstoff und Schwefel:



intramolekular



intermolekular

12) G.Vitzthum und E.Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971);

Angew. Chem. internat. Edit. 10, 315 (1971).

13) W.Kitching und C.W.Fong, Organomet. Chem. Rev. A 5, 281 (1970).

In der Chemie der Übergangsmetall-Sulfinatate ist über alle vier Verknüpfungsmöglichkeiten des RSO_2^- -Liganden berichtet worden. Überaus zahlreiche Verbindungen vom S-Typ sind in der ersten¹⁴⁾, zweiten¹⁴⁻²⁰⁾, sechsten^{21,22)}, siebten²²⁻²⁶⁾ und

-
- 14) D.Langner, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971.
 - 15) G.B.Deacon, Austral. J. Chem. 20, 1367 (1967).
 - 16) G.B.Deacon und P.W.Felder, J. Amer. chem. Soc. 90, 493 (1968);
90, 6895 (1968); Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 645 (1968).
 - 17) G.B.Deacon und P.W.Felder, Austral. J. Chem. 22, 549
(1969); 23, 1275 (1970).
 - 18) P.J.Pollick, J.P.Bibler und A.Wojcicki, J. organomet.
Chem. 16, 201 (1969).
 - 19) W.Kitching, B.Hegarty, S.Winstein und W.G.Young,
J. organomet. Chem. 20, 253 (1969).
 - 20) J.R.Brush, P.G.Cookson und G.B.Deacon, J. organomet. Chem.
34, C1 (1972).
 - 21) M.Graziani, J.P.Bibler, R.M.Montesano und A.Wojcicki,
J. organomet. Chem. 16, 507 (1969).
 - 22) F.A.Hartman und A.Wojcicki, Inorg. Chem. 7, 1504 (1968).
 - 23) E.Lindner und H.Weber, Angew. Chem. 78, 752 (1966);
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 727 (1966);
Z. Naturforsch. 22b, 1243 (1967).
 - 24) F.A.Hartman, P.J.Pollick, R.L.Downs und A.Wojcicki,
J. Amer. chem. Soc. 89, 2493 (1967).
 - 25) F.A.Hartman und A.Wojcicki, Inorg. chim. Acta 2, 289
(1968); 2, 351 (1968).
 - 26) E.Lindner, H.Weber und G.Vitzthum, J. organomet. Chem. 13,
431 (1968).

achten^{24,26-41)} Nebengruppe bekannt. Sulfinato-O-Komplexe

- 27) J.P.Collman und W.R.Roper, J. Amer. chem. Soc. 88, 180 (1966).
- 28) B.Chiswell und L.M.Venanzi, J. chem. Soc.[London] A 1966, 1246.
- 29) C.D.Cook und G.S.Jauhal, Canad. J. Chem. 45, 301 (1967).
- 30) C.W.Dudley und C.Oldham, Inorg. chim. Acta 3, 3 (1968).
- 31) K.Yamamoto, T.Shono und K.Shinra, J. chem. Soc. [Japan] 88, 958 (1967); Y.Yamano, I.Masuda und K.Shinra, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 729 (1969).
- 32) K.S.Murray, R.J.Cozens, G.B.Deacon, P.W.Felder und B.O.West, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 705 (1968); R.J.Cozens, G.B.Deacon, P.W.Felder, K.S.Murray und B.O.West, Austral. J. Chem. 23, 481 (1970).
- 33) M.D.Rausch, Y.F.Chang und H.B.Gordon, J. organomet. Chem. 13, 479 (1968).
- 34) H.C.Volger und K.Vrieze, J. organomet. Chem. 13, 479 (1968); 13, 495 (1968).
- 35) E.Lindner, G.Vitzthum und H.Weber, Z. anorg. allg. Chem. 373, 122 (1970).
- 36) M.P.Johnson und G.J.Lewis, J. chem. Soc.[London] A 1970, 2153.
- 37) M.R.Churchill und J.Wormald, Inorg. Chem. 10, 572 (1971).
- 38) E.Lindner, I.-P.Lorenz und G.Vitzthum, Angew. Chem. 83, 213 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 193 (1971).
- 39) J.E.Thomasson, P.W.Robinson, D.A.Ross und A.Wojcicki, Inorg. Chem. 10, 2130 (1971) und die dort zit. Lit.
- 40) M.Sato, F.Sato, N.Takemoto und K.Iida, J. organomet. Chem. 34, 205 (1972).
- 41) F.Faraone, L.Silvestro, S.Sergi und R.Pietropaolo, J. organomet. Chem. 34, C55 (1972).

kennt man in der ersten^{14,16,19,42)}, zweiten^{14,16,17,19)}, vierten⁴³⁾, sechsten⁴⁴⁾, siebten⁴⁴⁾ und achten^{38,45)} Nebengruppe. Verbindungen des Sulfinato-0,0'-Typs in der ersten^{14,46)}, zweiten^{14,47-49)}, vierten^{43,50)}, fünften^{35,50)}, sechsten^{35,47,50)}, siebten^{25,35,45,46,51)} und achten^{26,35,45-47,50,52)} Nebengruppe sind ebenfalls beschrieben worden. Die zuletzt genannte Bindungsart, der problematische Sulfinato-0,S-Typ, tritt nur selten^{43,52,53)} auf.

-
- 42) D.A.Langs und C.R.Hare, Chem. Commun. 1967, 853.
- 43) P.C.Wailes, H.Weigold und A.P.Bell, J. organomet. Chem. 33, 181 (1971); 34, 155 (1972).
- 44) J.L.Roustan und C.Charrier, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 268, 2113 (1969).
- 45) E.Lindner und G.Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4062 (1969).
- 46) C.W.Dudley und C.Oldham, Inorg. chim. Acta 2, 199, (1968).
- 47) E.Lindner, G.Vitzthum, D.Langner und I.-P.Lorenz, Angew. Chem. 82, 133 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 160 (1970).
- 48) G.B.Deacon und P.G.Cookson, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 607 (1969).
- 49) R.N.Haszeldine und J.M.Kidd, J. chem. Soc. [London] 1955, 2901.
- 50) E.Lindner, I.-P.Lorenz und G.Vitzthum, Chem. Ber. 103, 3182 (1970).
- 51) E.Lindner und G.Vitzthum, Angew. Chem. 82, 322 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 193 (1971).
- 52) E.Lindner und G.Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053 (1969).
- 53) J.Chatt und D.M.P.Mingos, J. chem. Soc.[London] A 1969, 1770.

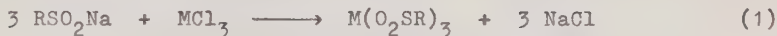
Es lag nun nahe, durch systematische Beeinflussung der Reaktionspartner im Sinne der Chatt-Ahrland-Theorie⁵⁴⁾ gezielt weitere Übergangsmetall-Sulfinate der verschiedenen Bindungstypen darzustellen, eine mögliche Umorientierung ihrer Bindungsverhältnisse zu bewirken, um damit Bindungsisomere zu erhalten, und die Lage des Sulfinat-Liganden in Abhängigkeit vom Bindungstyp in der spektrochemischen Serie festzulegen. Die Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt.

54) S.Ahrland, J.Chatt und N.R.Davies, Quart. Rev. 12, 265 (1958); S.Ahrland, Struct. Bonding 1, 207 (1968).

ALLGEMEINER TEIL

1 Tris(organosulfinato-O,O')-metall(III)-Komplexe von Vanadin, Chrom und Eisen

Tris(organosulfinato)-Komplexe von Vanadin, Chrom und Eisen erhält man prinzipiell durch Reaktion von löslichen Metall(III)-chloriden mit den Natriumsalzen der Methan-, Benzol- und p-Toluolsulfinsäuren gemäß



in wäßriger oder äthanolischer Lösung. Einzelheiten der Darstellung, Eigenschaften und Analysen sind bereits bekannt^{50,55}). In diesem Kapitel wird über die Messung und Auswertung der IR- und Elektronenspektren berichtet und die spektrochemische Position des Sulfinato-O,O'-Liganden aus den d-d-Übergängen abgeleitet. Außerdem werden die Fluoreszenzspektren der Chromverbindungen sowie die Ergebnisse der magnetischen und, im Falle des Eisens, der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Untersuchungen diskutiert⁵⁶).

55) I.-P.Lorenz, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1970.

56) E.König, E.Lindner, I.-P.Lorenz, G.Ritter und H.Gausmann, J. inorg. nuclear Chem. 33, 3305 (1971).

1.1 Infrarot- und Elektronenspektren

Die IR-Spektren der Tris(sulfinate) des Vanadins, Chroms und Eisens sind durch die intensiven SO-Valenzschwingungen im Bereich von $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ charakterisiert (vgl. Tab. 1 und Abb. 1); aus ihrer geringen Frequenzdifferenz geht hervor, daß die RSO_2^- -Liganden zweizählig über beide O-Atome an das entsprechende Metallion koordiniert sind. Demgemäß werden 3 SO-Valenzschwingungen beobachtet, die sich nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = A_2 + 2 E$ transformieren (vgl. Tab. 1 und Abb. 1), was einer oktaedrischen Konfiguration mit D_3 -Symmetrie entspricht (vgl. Abb. 2).

Tab. 1. SO-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von Tris(sulfinato)-Komplexen des Eisens, Chroms und Vanadins, $(\text{RSO}_2)_3\text{M}$.

M \ R	CH_3		C_6H_5		$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	
Fe	967 sst,	sch (A_2)	(A_2)	verdeckt	(A_2)	verdeckt
	946 sst	(E)	948 sst	(E)	952 sst	(E)
	919 sst	(E)	938 sst	(E)	942 sst	(E)
Cr	964 sch	(A_2)	967 sch	(A_2)	972 sch	(A_2)
	947 sst	(E)	945 sst	(E)	940 sst	(E)
	925 sst	(E)	925 sst	(E)	927 sst	(E)
V	970 sch	(A_2)	(A_2)	verdeckt	(A_2)	verdeckt
	957 sst	(E)	943 sst	(E)	950 sst, b nicht	
	920 sst	(E)	925 sst	(E)	aufgespalten (2 E)	

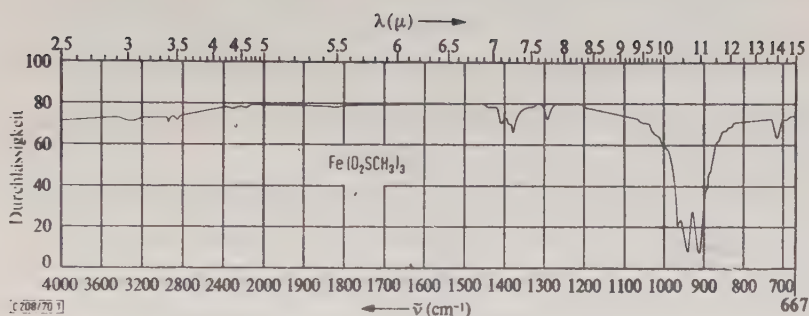


Abb. 1. IR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ im Bereich von $4000 - 670 \text{ cm}^{-1}$ (fest/KBr)

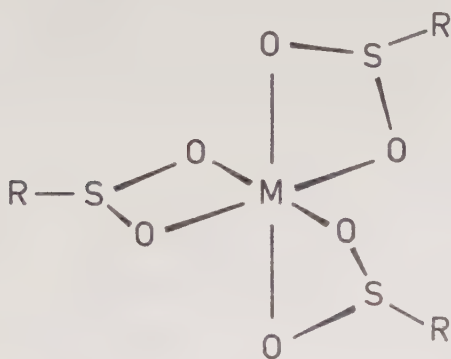


Abb. 2. Strukturmodell von Tris(sulfonato-O,O')-Komplexen
 $(\text{RSO}_2)_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)

Von den Methansulfonato-Komplexen des Vanadin(III), Chrom(III) und Eisen(III) wurden sowohl die Absorptionsspektren in wässriger Lösung als auch die Reflexionsspektren der Feststoffe registriert. Nur diese Verbindungen konnten nach längerem

Stehenlassen in Wasser und Zugabe von etwas Natriummethansulfinat unzersetzt in Lösung gebracht werden. Daß Tris(organo-sulfinate) des Vanadins, Chroms und Eisens im frisch dargestellten Zustand ein anderes Löslichkeitsverhalten als im gelagerten besitzen, ist schon bekannt⁵⁰⁾.

Das Spektrum von $V(O_2SCH_3)_3$ in Lösung unterscheidet sich vom Feststoffspektrum in den Banden bei 14.925 und 22.990 cm^{-1} , die um 1465 und 375 cm^{-1} nach höheren Frequenzen hin verschoben sind (vgl. Tab. 2). Zusätzlich wird eine Schulter bei 13.000 cm^{-1} beobachtet, außerdem hat sich die Intensität der Bande bei 22.900 cm^{-1} erhöht. Da sich OH-verbrückte Vanadin(III)-Komplexe durch eine starke CT-Bande bei 22.930 cm^{-1} auszeichnen⁵⁷⁾, kann eine solche OH-Verbrückung dieser Verbindung in wäßriger Lösung nicht völlig ausgeschlossen werden. Im folgenden wird deshalb bei Vanadin nur das Reflexionsspektrum diskutiert.

Bei d^2 -Konfiguration (freies V^{3+} -Ion) ergeben sich zwei Triplett-Terme, 3F und 3P , und drei Singulett-Terme, wobei 3F der Grundterm ist. In einem streng oktaedrischen Ligandenfeld spaltet 3F in die Terme $^3T_{1g}(F)$, $^3T_{2g}$ und $^3A_{2g}$, und 3P in $^3T_{1g}(P)$ auf. Dabei ist $^3T_{1g}(F)$ stets der tiefste Term, gleichgültig, wie stark auch immer das Ligandenfeld ist. Nach der quantenmechanischen Auswahlregel sind demnach drei Übergänge möglich. Die beiden, in der Regel beobachteten, spinerlaubten d-d-Übergänge werden mit $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}$ bei niedriger (ν_1) und $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ bei höherer Energie (ν_2) bezeichnet. Bei den Tris(sulfinate) des Vanadin(III) liegt ν_1 im

57) D. Nicholls, Coord. chem. Rev. 1, 379 (1966).

Tab. 2. Elektronenspektren der Tris(sulfinato-O,O')-Komplexe,
Bandenmaxima (in cm^{-1}), Zuordnung und Extinktions-
koeffizient (in Klammern)

Verbindung	R = CH_3	R = C_6H_5	R = $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Zuordnung
$\text{V}(\text{RSO}_2)_3$	14.925	14.705	...	$^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_2$
	22.990	22.990	...	$^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{P})$
	34.480	32.800	...	Charge-Transfer
$\text{V}(\text{RSO}_2)_3^{\text{a)}$	13.000 ^{b)} (6)	...	...	$^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_2$
	16.390 (9)	...	...	
	23.365 (36)	...	...	
$\text{Cr}(\text{RSO}_2)_3$	14.285	14.285	14.285	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}, ^2\text{T}_1$
	15.750	15.875	15.875	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$
	22.125	22.125	22.125	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$
	38.500	37.000	38.500	Charge-Transfer
$\text{Cr}(\text{RSO}_2)_3^{\text{a)}$	14.390 (6)	...	...	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}, ^2\text{T}_1$
	16.530 (32)	...	...	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$
	23.150 (35)	...	...	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$
$\text{Fe}(\text{RSO}_2)_3$	23.810	23.810	23.810	Charge-Transfer
$\text{Fe}(\text{RSO}_2)_3^{\text{a)}$	30.300 (2000)	...	...	Charge-Transfer

a) in wäßriger Lösung

b) erscheint als Schulter

Bereich von $14.700 - 14.925 \text{ cm}^{-1}$, ν_2 dagegen bei 22.990 cm^{-1}
(vgl. Tab. 2). Bandenaufspaltungen aufgrund von Symmetrier-

niedrigungen sind nicht zu erkennen.

Da die Energien der beiden beobachteten Übergänge immer von dem oktaedrischen Aufspaltungsparameter $10 Dq$ und dem interelektronischen Abstoßungsparameter B_{35} abhängen, kann man aus experimentell ermittelten Bandenlagen spezifische Werte dieser Parameter durch numerische Anpassungsverfahren ermitteln, wie dies durch König⁵⁸⁾ für verschiedene d^n -Konfigurationen aufgezeigt wurde. Obige Daten von V_1 und V_2 wurden deshalb in einer Störungsrechnung 1. Ordnung (Verfahren (a)⁵⁸⁾) verwendet, um $10 Dq$ und B_{35} zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt, ebenso sind darin die Werte des nephelauxetischen Verhältnisses $\beta_{35} = B_{35, \text{Komplex}} / B_{35, \text{freies Ion}}$ ⁵⁹⁾ enthalten. Bekanntlich wird als nephelauxetischer Effekt die Fähigkeit der Liganden bezeichnet, die Elektronen vom Metallion abzuziehen, wodurch die d-Elektronenwolke erweitert und die interelektronische Abstoßung verringert wird. Um also bei der Berechnung von Termdiagrammen eine möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erhalten, muß angenommen werden, daß die Termabstände im komplexen Ion kleiner als im freien Ion sind, was im Parameter B zum Ausdruck kommt.

Auch im Spektrum des $\text{Cr}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ in Lösung treten die Banden bei 15.750 und 22.125 cm^{-1} um 780 und 1025 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben auf (vgl. Tab. 2). Obwohl keine Anzeichen für größere Änderungen in der Koordinationssphäre zu erkennen sind, sollen nur die Feststoffspektren für die folgenden Be-

58) E.König, Struct. Bonding 2, 175 (1971).

59) C.K.Jorgensen, Progr. Inorg. Chem. 4, 73 (1962).

trachtungen herangezogen werden. Eine d^3 -Konfiguration weist zwei Quartett-Terme, 4F und 4P , und insgesamt sechs Dublett-Terme auf, wobei 4F der Grundterm ist. Bei Einwirkung eines oktaedrischen Ligandenfeldes kommt es zur Aufspaltung von 4F in $^4A_{2g}$, $^4T_{2g}$ und $^4T_{1g}(F)$, während 4P in $^4T_{1g}(P)$ übergeht. Unabhängig von der Stärke des Ligandenfeldes wird der Grundzustand immer $^4A_{2g}$ sein. Demnach sind auch bei Chrom(III) wieder drei Übergänge erlaubt. Von diesen werden die beiden unteren d-d-Übergänge als $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ bei niedriger ($V_1 = 10 \text{ Dq}$) und $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ bei höherer Energie (V_2) bezeichnet. Sie sind meist gut zu erkennen, die dritte Absorptionsbande ($^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$) ist allerdings oft durch starke UV-Absorptionen verdeckt. In den Tris(sulfaten) von Chrom(III) liegen die entsprechenden Banden bei 15.800 und 22.100 cm^{-1} (vgl. Tab. 2). Die Werte für 10 Dq , B_{35} und β_{35} , die sich aus diesen Daten ableiten⁵⁸⁾, sind ebenfalls in Tab. 3 enthalten. Es wird noch hervorgehoben, daß die Genauigkeit der spektralen Parameter in Tab. 3 nur unter gewissen Einschränkungen zu verstehen ist, die sich aus der Anpassung an die Energien von nur zwei zugeordneten, spinerlaubten d-d-Banden ergeben⁵⁸⁾. Die Schulter bei 14.285 cm^{-1} könnte von spinverbotenen Übergängen des $^4A_{2g}$ -Grundterms in Dublett-Terme aus dem 2G -Term des freien Ions herrühren (Interkombinationsbanden). Wenn diese identisch sind mit den dicht beieinanderliegenden Übergängen zu 2E und 2T_1 , kann daraus $B_{55} = 808 \text{ cm}^{-1}$ und $\beta_{55} = 0,88$ abgeleitet werden.

Der 6S -Grundterm einer d^5 -Konfiguration geht in einem oktaedrischen Feld in den 6A_1 -Zustand über. Daher haben alle angeregten Terme eine vom Grundterm verschiedene Spinmultiplizität

und die Übergänge zu ihnen sind spinverboten. Wegen schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkungen bleiben solche Übergänge nicht völlig aus, sie verursachen aber nur sehr schwache Absorptionsbanden. Man erhält ein reines Interkombinations-Spektrum. Da das Fe^{3+} -Ion eine große Neigung zu Charge-Transfer-Banden im nahen UV mit energiereichen Ausläufern im sichtbaren Gebiet besitzt, werden diese sehr schwachen, spinverbotenen d-d-Übergänge meist verdeckt. Die intensivgelbe Farbe der Tris(sulfinate) des Eisen(III) muß man wohl der Charge-Transfer-Bande bei 23.810 cm^{-1} zuschreiben (wahrscheinlich eine Ligand-Metall-Bande), die sich in den UV-Bereich ausdehnt. Es treten auch keine Ligandenabsorptionen unter 35.000 cm^{-1} auf, ebensowenig sind irgendwelche d-d-Übergänge zu erkennen.

Tab. 3. Spektrale Parameter der Tris(sulfinato-O,O')-Komplexe von Vanadin(III) und Chrom(III)

Verbindung	$10 Dq [\text{cm}^{-1}]$	$B_{35} [\text{cm}^{-1}]^{\text{a)}$	$\beta_{35}^{\text{a, b)}$
$\text{V}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3$	16,165	620	0,72
$\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3$	15,960	636	0,74
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3$	15,750	640	0,70
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3$	15,875	622	0,68
$\text{Cr}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_3$	15,875	622	0,68

a) Einschränkungen in 58)

b) $B(\text{V}^{3+}) = 861 \text{ cm}^{-1}$; $B(\text{Cr}^{3+}) = 918 \text{ cm}^{-1}$

1.2 Einordnung des Sulfinato-O,O'-Liganden in die spektrochemische Serie

Als Berechnungsgrundlage werden die Chrom(III)-Spektren herangezogen, weil in diesen die Banden sehr gut getrennt und besser aufgelöst sind als in den entsprechenden Vanadin(III)-Komplexen. Die Ligandenfeldstärke des Sulfinato-O,O'-Ions ist somit vergleichbar mit der von DMSO ($10 Dq = 15.900 \text{ cm}^{-1}$ in $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+ 60})$ oder etwas kleiner als die von Harnstoff (= urea) ($10 Dq = 16.000 \text{ cm}^{-1}$ in $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+ 60})$. Da alle drei Liganden Sauerstoff-Donatoren sind, kann diese spektrochemische Position auch erwartet werden, obwohl alle drei eine niedrigere Feldstärke als Wasser ($10 Dq = 17.400 \text{ cm}^{-1}$) und eine höhere als Pyridin-N-oxyl ($10 Dq = 15.385 \text{ cm}^{-1}$ in $[\text{Cr}(\text{pyNO})_6]^{3+ 61})$ aufweisen. Da sich zusätzlich die Werte für β_{35} und β_{55} für Sulfinato-O,O', DMSO und Harnstoff nicht sehr unterscheiden, kann angenommen werden, daß ihre Positionen in der nephelauxetischen Reihe logischerweise dicht beieinanderliegen.

1.3 Luminiszenz in Chrom(III)-Sulfinaten

Unter Luminiszenz versteht man jede Lichtemission von Verbindungen als Folge vorheriger Bestrahlung mit Licht. Dabei

60) C.K.Jørgensen, Oxidation Numbers and Oxidation States, Springer Berlin (1969).

61) A.B.P.Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam (1968).

unterscheidet man zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Von Fluoreszenz spricht man, wenn der Elektronensprung direkt von dem durch die Strahlungsabsorption erreichten, angeregten Energiezustand erfolgt, dagegen von Phosphoreszenz, wenn dies über andere Zustände, also indirekt, abläuft. Schläfer, Gausmann und Witzke⁶²⁾ haben die Bedingungen diskutiert, bei denen Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder beides beobachtet wird. Demnach sollten sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz oder Phosphoreszenz allein in Verbindungen mit Liganden auftreten, die an Koordinationszentren über Sauerstoffatome gebunden sind. Diese Systeme zeichnen sich durch Werte für $\Delta E = 1770 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E = 2400 - 5350 \text{ cm}^{-1}$ aus, wobei ΔE die Differenz zwischen den beobachteten Energien der angeregten Zustände $^4T_{2g}$ und $^2E_g(^2T_{1g})$ darstellt⁶²⁾. In den Tris(sulfinate) des Chrom(III) wird eine breite Fluoreszenzbande beobachtet, die dem $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$ -Übergang zugeordnet werden kann. Bei den festen Verbindungen liegt das Fluoreszenzmaximum bei 11.235 cm^{-1} , gemessen bei 90° K , während $\text{Cr}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ in einer gefrorenen Glyzerin-Wasser-Mischung bei 12.200 cm^{-1} fluoresziert. Berücksichtigt man nur die Meßergebnisse der festen Verbindungen, so wird beim Tris(methansulfonat-O,O')-chrom(III) für $\Delta E \approx 1465 \text{ cm}^{-1}$ und beim entsprechenden Tris(benzol- bzw. -p-toluolsulfonat) für $\Delta E = 1590 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Demnach weisen diese Tris(sulfinate) den niedrigsten, bisher bekannten Wert für ΔE in Cr(III)-Komplexen mit O-gebundenen Liganden auf und sind die ersten

62) H.L.Schläfer, H.Gausmann und H.Witzke, J. chem. Physics 46, 1423 (1967).

Beispiele dieser Verbindungsklasse, die ausschließlich Fluoreszenz zeigen.

1.4 Magnetisches Verhalten und ^{57}Fe -Mössbauerspektren

In einem oktaedrischen Ligandenfeld erwartet man für das V^{3+} -Ion ein magnetisches Moment von 2,7 B.M. bei 300° K . In der Tat sind derart reine Spinwerte für verschiedene Vanadin(III)-Verbindungen^{63,64}) festgestellt worden. Die für die Tris(sulfinate) des Vanadin(III) gefundenen Werte sind gegenüber denjenigen nach der "Nur-Spin-Formel" berechneten etwas zu tief (vgl. Tab. 4). Im Temperaturbereich von $77 - 294^\circ \text{ K}$ gehorchen die Vanadinverbindungen dem Curie-Weiss-Gesetz entsprechend $\chi_M = C/(T-\Theta)$, wobei $\Theta = -10^\circ \pm 5^\circ$ bzw. $-26^\circ \pm 5^\circ$. Bei diesen Temperaturen darf man wohl den Einfluß von Austauschwechselwirkungen ausschließen. Andererseits wurden vergleichbar niedrige μ_{eff} -Werte auch in $\text{H}_3[\text{V}(\text{ensal})(\text{SO}_4)_2]$ ⁶⁵) (ensal = Bis(salicylaldehyd)-äthylendiimin) und in einigen VCl_3 -Addukten⁶⁶) vorgefunden und konnten ebensowenig erklärt werden.

63) B.N.Figgis und J.Lewis, Progr. Inorg. Chem. 6, 37 (1964).

64) E.König, Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds Vol. II/2, Landolt-Börnstein, New Series, Springer (1966).

65) E.Bayer, H.J.Bielig und K.H.Hauser, Liebigs Ann. Chem. 584, 116 (1953).

66) M.W.Duckworth, G.W.A.Fowles und R.G.Williams, Chem. and Ind. 1962, 1285.

Tab. 4. Magnetische Daten der Tris(sulfinato-O,O')-Komplexe
von Vanadin, Chrom und Eisen

Verbindung	T[°K]	χ_m [cgs/Mol]	μ_{eff} [B.M.] ^{a)}	θ [°K] ^{b)}
$\text{V}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3$	294	2201,9	2,35	-10
	273	2358,6	2,34	
	195	3240,4	2,30	
	77	7947,2	2,24	
$\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3$	294	2672,8	2,63	-26
	273	2864,7	2,61	
	195	3830,6	2,53	
	77	8944,0	2,39	
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3$	294	6640,7	4,01	-21
	273	7116,9	3,99	
	195	9516,8	3,90	
	77	21.568,2	3,67	
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3$	294	6645,9	4,04	-16
	273	7142,4	4,03	
	195	9723,7	3,96	
	77	22.281,5	3,74	
$\text{Cr}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_3$	294	6715,6	4,07	-16
	273	7250,4	4,07	
	195	9842,0	3,99	
	77	23.189,9	3,82	

Tab. 4. (Fortsetzung)

Verbindung	T[°K]	χ_m [cgs/Mol]	μ_{eff} [B.M.] ^{a)}	θ [°K] ^{b)}
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3$	294	15.536,3	6,10	-6
	273	16.662,9	6,08	
	195	23.222,5	6,06	
	77	56.650,9	5,94	
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3$	294	14.917,9	6,00	-2
	273	16.084,7	6,00	
	195	22.356,1	5,96	
	77	56.418,7	5,93	
$\text{Fe}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_3$	294	14.720,5	5,96	-6
	273	15.764,7	5,94	
	195	21.946,5	5,91	
	77	53.957,7	5,80	

a) Fehlergrenze $\pm 0,02$

b) Fehlergrenze $\pm 5^\circ$

Gemäß dem $^4\text{A}_{2g}$ - bzw. $^6\text{A}_{1g}$ -Grundzustand sollten die magnetischen Momente des Cr^{3+} - und des high-spin- Fe^{3+} -Ions in einem oktaedrischen Feld annähernd die reinen Spinwerte von 3,88 bzw. 5,92 B.M. erreichen. In den Tris(sulfinato-0,0')-Komplexen von Chrom(III) und Eisen(III) fallen sie jedoch ein wenig höher aus (vgl. Tab. 4), obwohl sie noch innerhalb der bisher experimentell festgestellten μ_{eff} -Werte liegen⁶⁴⁾. Auch bei diesen Verbindungen wird das Curie-Weiss-Gesetz mit

θ zwischen -2° und -21° befolgt.

Um zu weiteren Aussagen über die Elektronenstruktur und Koordinationssphäre bei den Tris(sulfinaten) des Eisen(III) zu gelangen, wurden ihre ^{57}Fe -Mössbauerspektren aufgenommen. Sie zeigen alle niedrige Werte für die Quadrupolaufspaltung ΔE und die Isomerieverschiebung δ (vgl. Tab. 5), was gut mit den anderen, bisher ermittelten Ergebnissen eines high-spin-Eisen(III) in oktaedrischer Umgebung übereinstimmt. Sämtliche Spektren sind leicht asymmetrisch, wobei die Linie mit der höheren Geschwindigkeit intensitätsstärker als diejenige mit niedriger erscheint. Orientierungseffekte könnten die Ursache für diese Erscheinung sein.

Tab. 5. ^{57}Fe -Mössbauer-Daten von Tris(sulfinato-O,O')-eisen(III)

Verbindung	T[°K]	ΔE [mm/sec]	δ [mm/sec] ^{a)}
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3$	295	$0,30 \pm 0,02$	$+0,46 \pm 0,03$
	77	$0,27 \pm 0,04$	$+0,45 \pm 0,03$
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3$	295	$0,24 \pm 0,04$	$+0,44 \pm 0,03$
	77	$0,20^b)$	$+0,48 \pm 0,03$
$\text{Fe}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_3$	295	$0,20^b)$	$+0,44 \pm 0,03$
	77	$0,20^b)$	$+0,45 \pm 0,03$

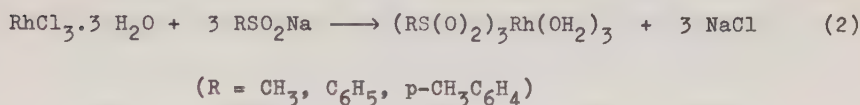
a) gegen natürliches Eisen bei 293°K gemessen

b) nicht aufgelöst

2 Tris(organosulfinato-S)-Komplexe von Rhodium(III)

2.1 Darstellung und Eigenschaften

Läßt man stöchiometrische Mengen $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei 40° auf Natrium-benzol- und -p-toluolsulfinat in Wasser bzw. auf Natrium-methansulfinat in Äthanol gemäß



einwirken, so entstehen die diamagnetischen, gelben, wasserhaltigen und luftbeständigen Tris(organosulfinato) des Rhodiums, $(\text{RS}(\text{O})_2)_3\text{Rh}(\text{OH}_2)_3$ (vgl. Tab. 6). Im Falle des Methansulfinat-Derivats muß mit Wasser und Aceton eine fraktionierte Abtrennung von mitgefälltem NaCl vorgenommen werden. Die aromatischen Rhodium-Sulfinato sind in organischen Solvenzien und Wasser unlöslich, die Methansulfinat-Verbin-

Tab. 6. Charakteristische Eigenschaften der Tris(sulfinato-S)-Komplexe von Rhodium, $(\text{RS}(\text{O})_2)_3\text{Rh}(\text{OH}_2)_3$

R	Farbe	Zers.-P.	lösl.	unlösl.	μ_{eff} [B.M.]
CH_3	gelblich	$>200^\circ$	H_2O	Aceton, Äther	0,53
C_6H_5	blaßgelb	schwarz	---	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}, \text{Aceton} \\ \text{Äther, KW} \end{array} \right\}$	0,68
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	gelb		---		0,62

dung ist in Wasser gut, in Äthanol etwas und in anderen organischen Mitteln unlöslich.

2.2 Infrarot- und Elektronenspektren

Die höheren Homologen der VIII. Nebengruppe zeigen im allgemeinen die Eigenschaften eines Metalls mit b-Charakter. Dementsprechend sollte auch eine Metall-S-Verknüpfung bei den hier vorliegenden Tris(sulfinato)-Komplexen des Rhodiums erwartet werden. Aus den in Tab. 7 zusammengestellten IR-Daten geht tatsächlich hervor, daß eine solche S-Verknüpfung vorliegt. Für eine oktaedrische Struktur (C_{3v} -Symmetrie) mit cis-ständigen Liganden (vgl. Abb. 3) spricht vor allem die Anzahl der gefundenen SO_2 -Banden. Eine cis-Anordnung der Liganden würde auch aufgrund des trans-Effektes begünstigt sein. Fünffache Koordination mit äquatorialer Anordnung der Sulfinat-Reste (D_{3h} -Symmetrie) ist mit Sicherheit auszuschließen.

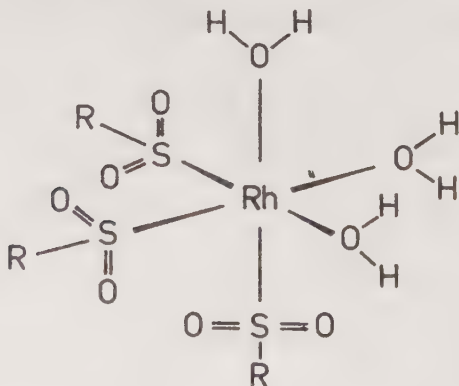


Abb. 3. Strukturmodell der Tris(sulfinato-S)-Komplexe von Rhodium, $(RS(O)_2)_3Rh(OH_2)_3$

Ben, da für diesen Fall nur zwei SO_2 -Absorptionsbanden zu erwarten wären. Scharfe Absorptionen im Bereich von $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ und bei 1600 cm^{-1} beweisen die Gegenwart von koordiniertem Wasser, ähnlich den Bis(organosulfinato-O,O')-diaquo-metall(II)-Komplexen^{35,46}.

Tab. 7. SO_2 -Absorptionen (in cm^{-1}) der Tris(sulfinato-S)-Komplexe von Rhodium

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)^{\text{a)}$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)^{\text{a)}$	$\delta(\text{SO}_2)^{\text{b)}$
$(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2)_3\text{Rh}(\text{OH}_2)_3$	1212 sch	1090 sst	557 sch
	1202 sst	1069 st	538 st
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2)_3\text{Rh}(\text{OH}_2)_3$	1230 sst	1101 st	579 st
	1202 st	1049 st	538 m
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2)_3\text{Rh}(\text{OH}_2)_3$	1227 sst	1097 st	576 st
	1188 st	1050 st	520 m

a) Phase: fest/KBr

b) Phase: Nujol-Suspension

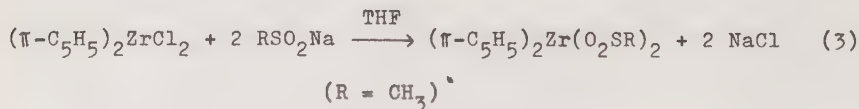
Die Spektren von Rhodium(III)-Verbindungen im sichtbaren Bereich sind in gleicher Weise zu interpretieren wie die von low-spin-Kobalt(III)-Komplexen (d^6 -System). In oktaedrischer Umgebung fällt der $^1\text{A}_1$ -Term, der aus dem energiereicheren ^1I -Term des freien Ions herrührt, schnell ab und kreuzt den $^5\text{T}_2$ -Term schon bei einem relativ niedrigen Δ -Wert. Man darf somit annehmen, daß sich das sichtbare Absorptionsspektrum

von Rhodium(III)-Komplexen durch Übergänge aus dem 1A_1 -Grundterm in andere Singulett-Terme (1T_1 und 1T_2) ergibt. Deshalb treten im allgemeinen zwei Banden am blauen Ende des sichtbaren Bereichs auf⁶⁷⁾. In den Elektronenspektren der drei Tris(sulfinato-S)-Komplexe des Rhodiums kann man in den Ausläufern einer überaus starken Charge-Transfer-Absorption im blauen Bereich lediglich eine sehr schwache Schulter bei $19.400 - 20.400 \text{ cm}^{-1}$ erkennen, die dem $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Übergang in Komplexen des Typs RhA_3B_3 mit cis-ständiger Anordnung der Liganden A und B entspricht. Beide Absorptionen sind für die gelbe Farbe der Tris(sulfinate) des Rhodiums verantwortlich⁶⁷⁾.

3 Tetrakis(methansulfinato-O,O')-zirkonium(IV)

3.1 Darstellung

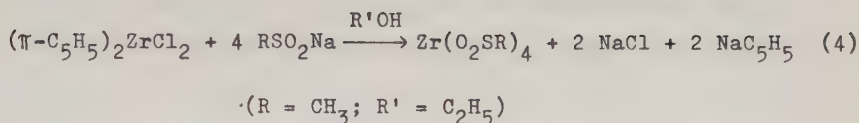
Bei der Reaktion von CH_3SO_2Na mit $(\pi-C_5H_5)_2ZrCl_2$ in THF werden beide Cl^- -Anionen durch den Methansulfinat-Liganden substituiert^{50,55)}:



Wird die gleiche Umsetzung in siedendem Äthanol durchgeführt, so gelingt es, zwei weitere Methansulfinat-Liganden bei gleichzeitiger Abspaltung der beiden $\pi-C_5H_5^-$ -Anionen ein-

67) H.H.Schmidtke, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M] 40, 96 (1964) und die dort zit. Lit.

zuführen^{50,55}):

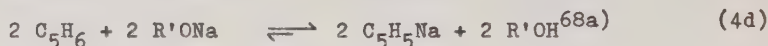
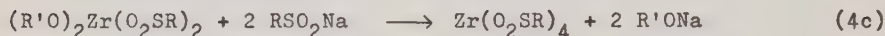
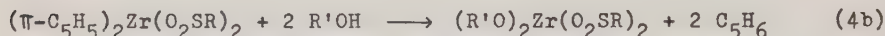
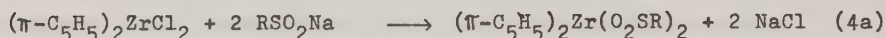


In den IR-Spektren beider Verbindungen spricht die geringe Frequenzdifferenz der zwischen 900 - 1000 cm⁻¹ auftretenden SO-Absorptionen für Sulfinato-O,O'-Komplexe. Eine solche Verknüpfung wird auch bei den Verbindungen vorgeschlagen, die durch "SO₂-insertion" in (π-C₅H₅)₂Zr(IV)-Derivate entstehen⁴³).

3.2 Reaktionsmechanismus

Wailles, Weigold und Bell⁴³) diskutieren zusätzlich einen möglichen Mechanismus für den Reaktionsablauf in Gl. (4). Die leichte Substituierbarkeit der beiden π-C₅H₅⁻-Reste hängt in hohem Maße von anderen Gruppen ab, die das Zirkonium umgeben. Je stärker die Donoreigenschaften dieser Gruppen sind, desto größer ist die Polarisierung und damit Lockerung der π-C₅H₅-Zr-Bindung. Bekanntlich ist (π-C₅H₅)₂ZrCl₂ unempfindlich gegen Feuchtigkeit und kann stundenlang ohne nennenswerte Zersetzung in Methanol erhitzt werden. Wird jedoch (π-C₅H₅)₂Zr(OCOCH₃)₂ nur eine Stunde in Äthanol erhitzt, so entsteht quantitativ (C₂H₅O)₂Zr(OCOCH₃)₂⁴³). Auch das unterschiedliche Reaktionsverhalten von (π-C₅H₅)₂ZrH₂ gegenüber CH₃COOH und CF₃COOH kann mit der größeren Basizität der Acetat- gegenüber der Trifluoracetat-Gruppe erklärt wer-

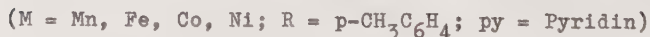
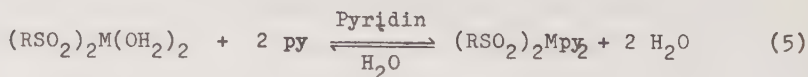
den⁶⁸⁾. Infolge obiger Überlegungen kann die Summengleichung (4) in einzelne Reaktionsschritte zerlegt werden, in denen dem Äthanol eine äußerst wichtige Funktion zugeschrieben werden muß:



4 Das Verhalten von Bis(organosulfinato-O,O')-metall(II)-Komplexen gegenüber Pyridin

4.1 Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-metall(II)-Komplexe von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel

Läßt man auf Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-diaquo-metall(II)-Komplexe^{35,46)} unter kurzem Erhitzen Pyridin einwirken, so beobachtet man gemäß



68) P.C.Wailes und H.Weigold, J. organomet. Chem. 24, 413 (1970).

68a) W.K.McEwen, J. Amer. chem. Soc. 58, 1124 (1936); K.P.Butin, J.P.Beletskaya, A.N.Kashin und O.A.Rentov, J. organomet. Chem. 10, 197 (1967).

einen quantitativen Austausch des Wassers gegen Pyridin. Die Farben dieser in kaltem Pyridin schwerlöslichen Verbindungen bleiben erhalten, nur beim Eisen-Komplex stellt man eine Farbänderung von cremefarben nach intensivgelb fest. In heißem Pyridin sind sie alle etwas löslich, in Aceton, THF und Äther dagegen unlöslich. Beim Zusammengeben mit Wasser kommt es zum Ligandenaustausch; Gl. (5) ist also reversibel. Die Eigenschaften und das magnetische Verhalten, welches für oktaedrische Koordination spricht, sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Es ist nicht verwunderlich, daß bei diesen Sulfinato-O,O'-Komplexen keine weitere Addition von Pyridin bei gleichzeitiger Umorientierung des Sulfinat-Liganden erfolgt. Schließlich sind Dipyridin-Verbindungen der genannten zweiwertigen Metalle mit anderen Anionen bereits bekannt⁶⁹⁻⁷²); sie sind besonders stabil und in den meisten Fällen oktaedrisch konfiguriert. Auf die gleiche Weise durchgeführte Reaktionen von $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2$ mit Pyridin lieferten keine brauchbaren Ergebnisse. Es konnten zwar fahlgrüne Produkte, wie sie bei anderen Dipyridin-Verbindungen von Chrom(II)⁷⁰) beschrieben wurden, isoliert werden, die Elementaranalysen und IR-Spektren brachten jedoch keine eindeutigen Ergebnisse.

69) R.Weinland, K.Effinger und V.Beck, Arch. Pharmaz. 265, 358 (1927); W.Hieber und G.Bader, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1720 (1928).

70) N.S.Gill, R.S.Nyholm, G.A.Barclay, T.I.Christie und P.J.Pauling, J. inorg. nuclear Chem. 18, 88 (1961).

71) F.A.Cotton und J.G.Bergman, J. Amer. chem. Soc. 86, 2941 (1964).

72) M.R.Rosenthal und R.S.Drago, Inorg. Chem. 4, 840 (1965).

Tab. 8. Charakteristische Eigenschaften von Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-metall(II)-Komplexen,
 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mpy}_2$

M	Farbe	Fp[°C]	lösli.	unlösli.	μ_{eff} [B.M.]
Mn	weiß	269	Methanol heißes Pyridin	Aceton	5,42
Fe	gelb	Zers.		Äther, KW,	5,14
Co	rosa	166		kaltes	4,73
Ni	grün	219		Pyridin	3,21

Tab. 9. SO_2 -Valenzabsorptionen (in cm^{-1}) von Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-metall(II)-Komplexen

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mnpy}_2$	1015 sch	975 m
	1007 sst	965 st
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{FePy}_2$	1008 sch	960 st
	1001 sst	
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CoPy}_2$	1001 sst	965 st
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{NiPy}_2$	1007 sst	965 st

Wie aus Tab. 9 hervorgeht, sind die Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-metall(II)-Komplexe des Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels alle pseudooktaedrisch konfiguriert. Damit sind die Sul-

finat-Liganden zweizählig über beide Sauerstoff-Atome an die Zentralionen gebunden. Diese Komplexe sind den kürzlich von Lindner und Vitzthum³⁵⁾ sowie Dudley und Oldham⁴⁶⁾ beschriebenen Bis(organosulfinato-O,O')-diaquo-metall(II)-Verbindungen an die Seite zu stellen. Demnach kommt ihnen eine polymere Struktur mit trans-ständigen Pyridin-Molekülen zu (vgl. Abb. 4). Hierfür sprechen auch die Elektronenspektren aus Tab. 10.

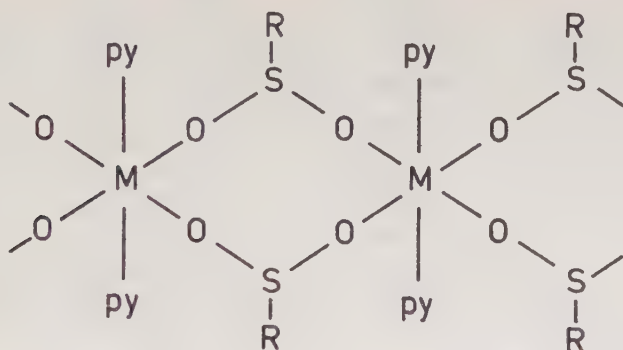


Abb. 4. Strukturmodell für Verbindungen des Typs
 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mpy}_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni)

Für die weiße Mangan-Verbindung erhält man ein reines Interkombinationsspektrum, da man nur die sehr intensitätsschwachen, spinverbotenen Übergänge vom ${}^6\text{A}_2$ -Grundterm zu den energetisch höher liegenden Quartett-Termen beobachtet. Im d-d-Spektrum von $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{FePy}_2$ erkennt man dicht beieinanderliegende Banden bei 10.500 und 8900 cm^{-1} , die aus der Aufspaltung des angeregten ${}^5\text{E}$ -Zustandes in oktaedrischen Komplexen durch Jahn-Teller-Effekt oder Symmetrierniedrigung

Tab. 10. Elektronenspektren (in cm^{-1}) von Verbindungen des
Typs $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mpy}_2$, Bandenmaxima und Zuordnung

M	Bandenmaxima	Zuordnung
Mn	Interkombinationsbanden	
Fe	8900	$5T_2 \rightarrow 5E$
	10.500	
Co	7400	$a^4T_1 \rightarrow 4T_2$
	...	$a^4T_1 \rightarrow 4A_2$
	19.420	$a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$
	20.630 ^{a)}	
Ni	8800	$3A_2 \rightarrow 3T_2$
	14.800	$3A_2 \rightarrow a^3T_1$
	25.000	$3A_2 \rightarrow b^3T_1$

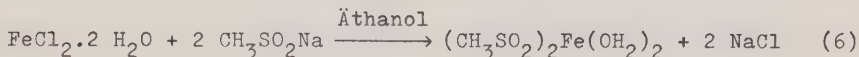
a) erscheint als Schulter

herrühren (vgl. auch 5.6). Die sichtbare Absorptionsbande bei 19.420 cm^{-1} in $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Copy}_2$ (oktaedrisches d^7 -System) wird vom $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ -Übergang hervorgerufen, die Schulter auf der höherfrequenten Seite ist eine Folge der Spin-Bahn-Kopplung im b^4T_1 -Term. Der $4T_1 \rightarrow 4T_2$ -Übergang erscheint bei 7400 cm^{-1} , der $a^4T_1 \rightarrow 4A_2$ -Übergang wird jedoch nicht beobachtet (vgl. auch 5.6). Das Absorptionsspektrum von $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Nipy}_2$ ist dem des $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kations sehr ähnlich. Man beobachtet dementsprechend alle drei spinerlaubten Übergänge eines oktaedrischen d^8 -Systems, nämlich bei 25.000 cm^{-1} den $3A_2 \rightarrow b^3T_1$ -,

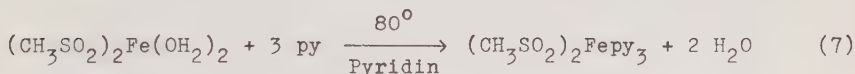
bei 14.800 cm^{-1} den ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ - und bei 8800 cm^{-1} den ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ -Übergang.

4.2 Bis(methansulfinato)-tripyridin-eisen(II)

$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$, das aus Eisen(II)-chlorid und Natrium-methansulfinat gemäß



in Äthanol dargestellt wird und die gleiche pseudooktaedrische Struktur wie die entsprechenden aromatischen Bis(sulfinate)^{35,46)} besitzt, reagiert mit Pyridin zu Bis(methansulfinato)-tripyridin-eisen(II), welches in Form gelber Kristallnadeln anfällt:



Dieser in kaltem Pyridin schwerlösliche Komplex (Fp. = 174°) bildet sich auch nach längerem Erhitzen in Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl als Nebenprodukt (vgl. 5.1.1). Unter Ausbeuteverlusten läßt sich die Verbindung aus heißem Pyridin umkristallisieren. Die Elementaranalyse und das magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 6,09\text{ B.M.}$ weisen auf eine Verbindung obiger Zusammensetzung mit pseudooktaedrischer Konfiguration hin. Über Tripyridin-Komplexe von Eisen(II), z. B. FePy_3Cl_2 , wurde schon 1898 berichtet⁷³⁾.

73) F.Reitzenstein, Z. anorg. Chem. 18, 283 (1898);

P.Pfeiffer, ebenda 29, 138 (1902).

Im Reflexionsspektrum erkennt man aus der Lage und Intensität der für ein high-spin- d^6 -System zu erwartenden einen Bande, die bei 9620 cm^{-1} liegt und dem Übergang $^5T_2 \rightarrow ^5E$ entspricht, die pseudooktaedrische Anordnung der Liganden.

Das IR-Spektrum zeigt zwischen $1100 - 900\text{ cm}^{-1}$ vier intensive Absorptionsbanden (1056 st , 1030 sst , 977 st und 947 st in cm^{-1} , fest/KBr), welche auf SO_2 -Valenzschwingungen zurückzuführen sind. Obwohl für eine Sulfinato- O, O' -Verknüpfung $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bei ca. 1000 cm^{-1} liegen müßte, weisen die Absorptionen aufgrund ihrer Zahl, Lage und Frequenzdifferenz auf unterschiedlich gebundenes CH_3SO_2^- hin. Möglicherweise ist ein Ligand über beide Sauerstoff-Atome, der zweite dagegen über nur ein Sauerstoff-Atom mit dem Koordinationszentrum verknüpft (vgl. Abb. 5). Eine solche Anordnung wurde schon einmal bei Verbindungen des Typs $\text{Sn}(\text{C}_2\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$,

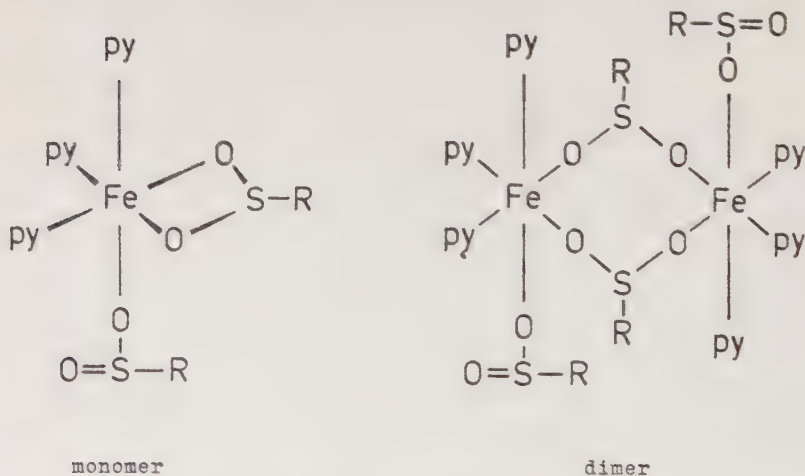
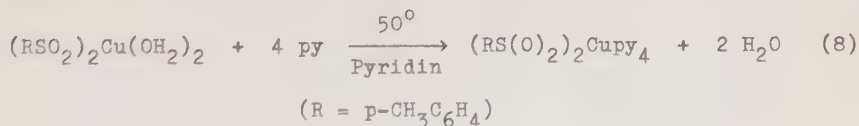


Abb. 5. Strukturvorschlag für $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe py}_3$

$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)⁷⁴⁾ und bei Tri- und Tetrasulfinato-Komplexen des Zinns⁷⁵⁾ beobachtet. Allerdings stehen ⁵⁷Fe-Mössbauer-Untersuchungen noch aus, sodaß keine endgültigen Aussagen gemacht werden können. Es fällt jedoch auf, daß das Muster des Spektrums im oben genannten Bereich unabhängig von der Reaktionsdauer und Aufarbeitung der Verbindung erhalten bleibt. Nachdem auch keine Löslichkeitsunterschiede festgestellt werden konnten, ist anzunehmen, daß es sich um eine einheitliche Verbindung handelt.

4.3 Bis(p-toluolsulfinato-S)-tetrapyridin-kupfer(II)

Wird die gleiche Umsetzung wie bei 4.1 mit Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-diaquo-kupfer(II)⁴⁶⁾ durchgeführt, so gelangt man zu einem pyridinhaltigen Komplex erst nach dem Ausfällen mit Aceton oder THF aus der Pyridinlösung:



Die königsblaue, paramagnetische ($\mu_{\text{eff}} = 1,91 \text{ B.M.}$) Verbindung, die sich bei 163° unter Braunfärbung zersetzt, ist in Wasser und Äthanol löslich, jedoch unlöslich in unpolaren organischen Solvenzien. Man kennt auch andere pseudooktaedri-

74) E.Lindner, U.Kunze, G.Vitzthum, G.Ritter und A.Haag, J. organomet. Chem. **24**, 131 (1970).

75) E.Lindner, U.Kunze und J.Koola, J. organomet. Chem. **31**, 59 (1971).

sche Tetrapyridin-Verbindungen des zweiwertigen Kupfers^{76,77)}. Ihnen wird meistens eine trans-isomere Struktur zugeschrieben⁷⁸⁾. Langs und Hare⁴²⁾ haben eine Röntgenstrukturanalyse an $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cu(OH}_2)_4$ durchgeführt und gefunden, daß eine einzählige Sauerstoff-Verknüpfung der Sulfinat-Gruppe vorliegt, wobei die vier Wassermolekel die Grundfläche eines gestreckten Oktaeders besetzen.

Den IR- und Elektronenspektren zufolge kann für die gemäß Gl. (8) neu dargestellte Verbindung eine analoge Struktur angenommen werden, mit der Ausnahme, daß nun S-Verknüpfung vorliegt (vgl. Abb. 6). Dies geht eindeutig aus der Lage und Frequenzdifferenz der asymmetrischen und symmetrischen SO_2 -

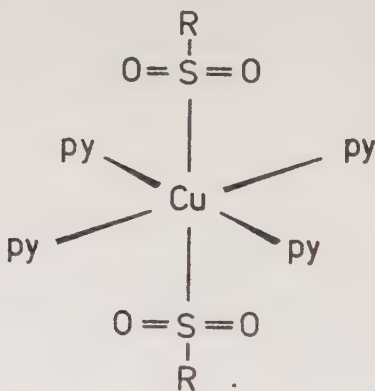


Abb. 6. Strukturmodell für $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{CuPy}_4$

76) N.G.Mitra und P.C.Sinha, J. Indian Chem. Soc. 27, 29 (1950).

77) R.V.Biagetti, W.G.Bottjer und H.M.Haendler, Inorg. Chem. 5, 379 (1966).

78) M.Delépine, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 559, 1115 (1953).

Valenzabsorptionen¹²⁾ im IR-Spektrum hervor ($\nu_{as}(\text{SO}_2)$: 1243 sst, 1194 sst; $\nu_s(\text{SO}_2)$: 1034 m-st, 1010 m-st). Die Lage der Absorptionsbande im Elektronenspektrum bei 16.950 cm^{-1} , die dem ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$ -Übergang entspricht, bestätigt eine oktaedrische Konfiguration dieser Verbindung.

Auch Bjerrum und Jørgensen⁷⁹⁾ sowie Davies und Dunning⁸⁰⁾ haben für den ähnlich gebauten Kupfer-Komplex $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2$ (en = Äthylendiamin) trans-Konfiguration diskutiert. Sobald sterische Gründe es zulassen, ist eine äquatoriale Anordnung von vier Stickstoff-Atomen um das Kupfer begünstigt. Einen weiteren Hinweis für die trans-Stellung der Liganden im $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2)_2\text{CuPy}_4$ liefert die relativ geringe Intensität des ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$ -Elektronenübergangs⁷⁹⁾. Daß in dieser Verbindung im Gegensatz zum Tetraquo-Komplex⁴²⁾ eine S-Verknüpfung bevorzugt wird, hängt mit dem ziemlich weichen Charakter des Pyridins zusammen. Wasser, welches bekanntlich als harter Ligand fungiert, induziert entsprechend eine Cu-O-Bindung⁴²⁾.

5 Das Verhalten von Bis(organosulfinato-O,O')-metall(II)-Komplexen des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers gegenüber 2,2'-Bipyridyl

In früheren Arbeiten^{45,52)} wurden bereits ausführlich verschiedene Parameter diskutiert, deren Variation eine gezielte Synthese von Sulfinato-O- und -S-Komplexen gestattet. Bei

79) J. Bjerrum und C.K. Jørgensen, Rec. Trav. Chem. **75**, 658 (1956).

80) R.L. Davies und K.W. Dunning, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4168.

diesen Parametern handelt es sich um

- a) den induktiven Einfluß des an die Sulfinat-Gruppe gebundenen Organorestes R,
- b) die Ionengröße des Übergangsmetalls M,
- c) den verwendeten Liganden bei Liganden-Additions- und -Abspaltungsprozessen,
- d) das Lösungsmittel, welches die Reaktion durch seine Dielektrizitäts- und Solvatationseigenschaften bzw. durch seinen harten oder weichen Charakter beeinflusst.

Über den Lösungsmiteleinfluß, dem vor allem bei der Darstellung von bindungsisomeren Komplexen große Bedeutung zukommt, war in diesem Zusammenhang noch recht wenig bekannt. Vor kurzem wurde gezeigt, daß sich Sulfinato-Komplexe besonders gut als Modellverbindungen zum Nachweis von Isomerieerscheinungen eignen^{38,51)}. Im folgenden wird auf zwei neue Wege zur Darstellung bindungsisomerer Sulfinato-Komplexe von 3d-Metallen und auf die Rolle des Lösungsmittels hierbei hingewiesen.

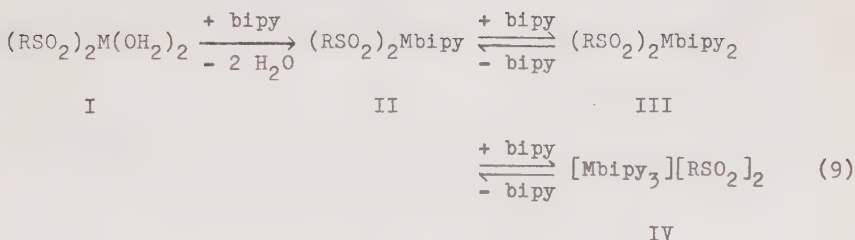
Über den ersten Fall von Bindungsisomerie des Sulfinat-Liganden berichteten bereits 1968 Deacon und Felder¹⁶⁾ am Beispiel des Phenylquecksilberbenzolsulfinats. Strukturelle und experimentelle Einzelheiten hierüber folgten in weiteren Veröffentlichungen der gleichen Autoren¹⁷⁾. Zur selben Zeit stellten Wojcicki und Mitarbeiter¹⁸⁾ unabhängig davon die Existenz von Bindungsisomeren bei Phenylquecksilberbenzol- und Äthylquecksilberäthansulfinat fest. In heterocyclischen Ringverbindungen, welche Schwefel als SO₂ und Platin als Übergangsmetall enthalten, fanden schließlich Cook und Jauhal⁸¹⁾ ebenso Pt-O-

81) C.D.Cook und G.S.Jauhal, J. Amer. chem. Soc. 90, 1464 (1968).

als auch Pt-S-Verknüpfung. Allerdings wurden bisher bindungs-isomere Sulfinato-Komplexe bei 3d-Übergangsmetallen nicht beschrieben. Langner¹⁴⁾ berichtete in seiner Dissertation auch über die Darstellung von Sulfinato-O- und -S-Komplexen des Kupfers. Darin wird vor allem auf die Bedeutung des harten und weichen Charakters des Zentralions und des Liganden hingewiesen.

5.1 Ligandenadditionsreaktionen von Bis(organosulfinato-O,O')-metall(II)-Komplexen

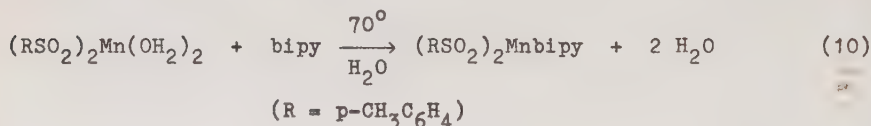
Läßt man den zweizähligen Stickstoff-Liganden 2,2'-Bipyridyl (= bipy) auf Bis(organosulfinato-O,O')-diaquo-metall(II)-Komplexe des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers einwirken, so läßt sich schematisch in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und anderen Parametern folgende Umsetzungsreihe formulieren:



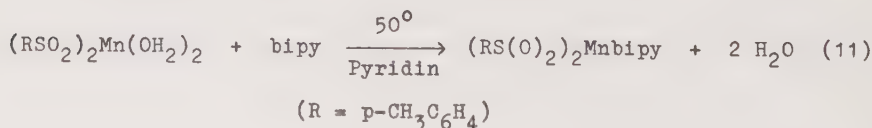
(M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu; R = p-CH₃C₆H₄; M = Fe; R = CH₃)

5.1.1 Verbindungen des Typs II, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}$

Lindner und Vitzthum⁴⁵⁾ wiesen vor einiger Zeit nach, daß die Ionengröße der zweiwertigen 3d-Metalle bei der Addition von bipy an $(\text{RSO}_2)_2\text{M}(\text{OH}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) eine Rolle spielt. Sie beobachteten, daß trotz schärfster Reaktionsbedingungen sowohl die Mangan- als auch die Eisen-Verbindung im Gegensatz zu den entsprechenden Kobalt- und Nickel-Komplexen in THF stets nur 1 Mol bipy pro Metall aufnehmen. Wählt man speziell bei Mangan, wie eigene Versuche zeigen, Wasser als Lösungsmittel, so erhält man auch vom strukturellen Standpunkt aus die gleiche Verbindung (Sulfinato-O,O'):

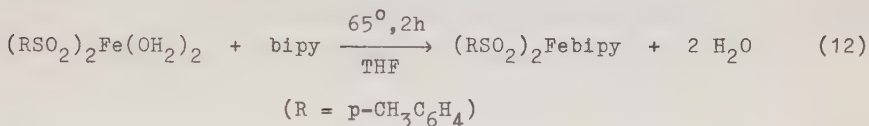


Setzt man $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2$ mit 2,2'-Bipyridyl dagegen in Pyridin um, so erhält man unabhängig vom Molverhältnis das schon vorher erwähnte, in Pyridin schwerlösliche $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mnpy}_2$ (vgl. Gl. (5)) und zusätzlich noch eine blaßgelbe, in Pyridin lösliche Verbindung, der aufgrund der Elementaranalyse die Zusammensetzung $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)})_2\text{Mnbipy}$ zukommt:

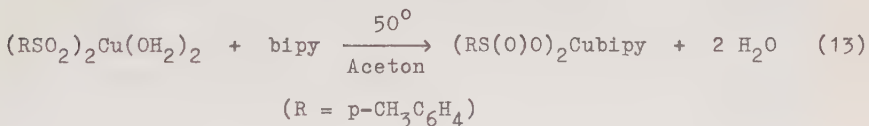


Die gleiche Verbindung entsteht auch bei 70° in Dimethylformamid ohne Bildung von Nebenprodukten. Wie später aus den IR-Spektren hervorgeht, ist das Mangan nunmehr über Schwefel an die $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ -Liganden geknüpft und besitzt vermutlich eine tetraedrische Konfiguration.

Die anfangs erwähnte Eisen-Verbindung, $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$ mit Sulfinato-O,O'-Verknüpfung, läßt sich nach eigenen Versuchen bei weitaus milderer Reaktionsbedingungen als den angegebenen⁴⁵⁾ darstellen:



In ähnlicher Weise addiert auch $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cu}(\text{OH}_2)_2$ in Aceton stets nur 1 Mol bipy pro Kupfer-Atom:



Die IR-Spektren weisen eindeutig darauf hin, daß diese grüne Verbindung vierfach konfiguriert ist, und die RSO_2^- -Reste über je ein Sauerstoff-Atom an das Kupfer gebunden sind. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Konfigurationen in den genannten Mono(2,2'-bipyridyl)-Komplexen dient Abb. 7. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind in Tab. 11 zusammengefaßt. Verbindungen des Typs II sind also grundsätzlich nur bei Mangan, Eisen und Kupfer zugänglich.

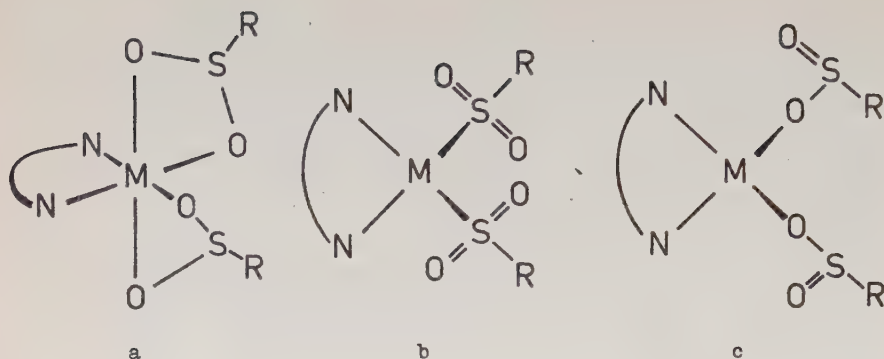


Abb. 7. Strukturmodelle für Verbindungen des Typs

$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mbipy}$ (a: $M = \text{Mn, Fe}$; b: $M = \text{Mn}$;
c: $M = \text{Cu}$)

Tab. 11. Charakteristische Eigenschaften von Verbindungen des
Typs II, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}$ ($R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $M = \text{Mn, Fe, Cu}$)

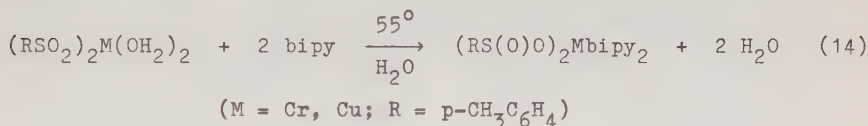
Verbindung	Farbe	Fp[°C]	lösli.	unlösli.	$\mu_{\text{eff}}[\text{B.M.}]$	KZ
$(\text{RSO}_2)_2\text{Mnbipy}$	gelb	136	H_2O	} Aceton Äther Benzol KW	$6,15^{\text{a}}$	6
$(\text{RS(O)})_2\text{Mnbipy}$	ocker	191	Pyridin		5,05	4
$(\text{RSO}_2)_2\text{Febipy}$	blau	156	---		$5,09^{\text{a}}$	6
$(\text{RS(O)O})_2\text{Cubipy}$	grün	204	H_2O		$1,90^{\text{a}}$	4

a) nach Gouy bestimmt

5.1.2 Verbindungen des Typs III, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$

Die schon im vorigen Kapitel angeschnittene Ionengröße der
3d-Metall(II)-Ionen ist auch für das identische Verhalten von

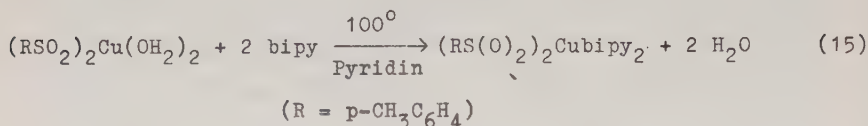
Kobalt und Nickel (Ähnliche Ionenradien) maßgebend. Die Bis(sulfinate) $(\text{RSO}_2)_2\text{M}(\text{OH}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) addieren bekanntlich bei 60° in THF 2 Mol bipy pro Metall⁴⁵⁾. Die Reihe dieser bisher bekannten p-Toluolsulfinato-O-Komplexe des Typs $(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Mbipy}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) kann nunmehr mit $\text{M} = \text{Cr}$ und Cu erweitert werden. Sowohl $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2$ ³⁵⁾ als auch $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cu}(\text{OH}_2)_2$ ⁴⁶⁾ addieren in Wasser leicht 2 Mol bipy pro Metall-Atom:



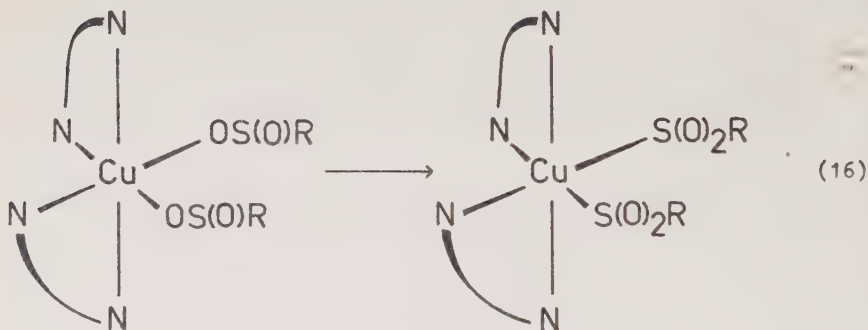
Die später noch zu diskutierenden IR-Spektren weisen beide Verbindungen als Sulfinato-O-Komplexe aus. Während das schwarzblaue, in THF und Äther unlösliche Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-chrom(II) einfach durch Einengen der wäßrigen Lösung bis zur Trockene entsteht, muß bei der leuchtendgrün anfallenden Kupfer-Verbindung das Wasser entweder unter sehr milden Bedingungen im Vakuum oder - besser - mit 2,2'-Dimethoxypropan endotherm entfernt werden. Auf diese Weise treten keine bräunlichen Zersetzungsprodukte auf. Allerdings ist der O-gebundene Kupfer-Komplex gegenüber polaren Lösungsmitteln wie Aceton und THF ziemlich unbeständig; hierbei tritt Abspaltung von 2,2'-Bipyridyl ein, auf die später eingegangen wird.

Weitere Versuche zeigen nun, daß bei der Darstellung der Chrom-Verbindung $(\text{RSO}_2)_2\text{Crbipy}_2$ des Typs III eine Variation des Lösungsmittels ohne Einfluß bleibt. Setzt man dagegen $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cu}(\text{OH}_2)_2$ bei 100° in Pyridin mit 2,2'-Bipyri-

dyl um, so entsteht jetzt die blaue, bindungsisomere, S-verknüpfte Kupfer-Verbindung des Typs III:



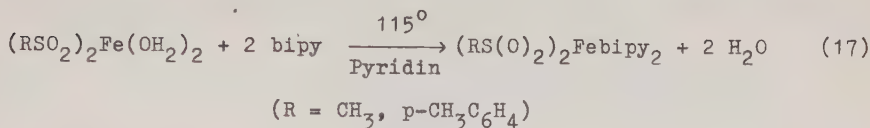
Dieser Sulfinato-S-Komplex erweist sich gegenüber dem bindungsisomeren O-Derivat als thermodynamisch stabiler, da er aus wäßriger Lösung ohne Zersetzung umgefällt werden kann. Außerdem ist es möglich, den Sulfinato-O-Komplex in Pyridin bei 115° irreversibel in das S-Isomere zu überführen:



Die Tatsache, daß hier Bindungsisomere vorliegen, wird insbesondere durch Infrarot- und Elektronenspektren gestützt (vgl. diesen Teil).

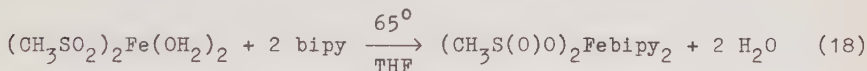
(p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Fe(OH₂)₂ verhält sich in gewisser Hinsicht wie die entsprechende Kupfer-Verbindung. Zwar ist es nicht möglich, an die genannte Verbindung, wie schon früher dargelegt, in THF oder Wasser 2 Mol bipy pro Eisen-Atom zu addieren, je-

doch gelingt dies relativ leicht bei 115° in Pyridin^{38,82)}, welches bereits über b-Eigenschaften verfügt. Analog verhält sich im übrigen $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$:

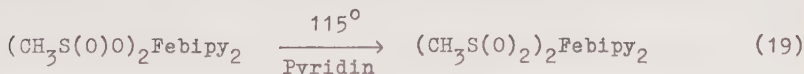


In beiden Fällen liegen, wie aus den IR-Spektren hervorgeht, oktaedrisch konfigurierte, tiefrote, diamagnetische Sulfinato-S-Komplexe vor.

Bei den Eisen-Verbindungen zeigt sich nun ein starker Einfluß des Organorestes R. Setzt man nämlich $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$ mit 2,2'-Bipyridyl in THF bei 65° gemäß

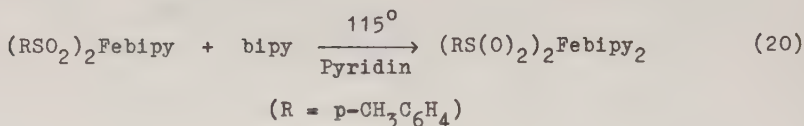


um, so beobachtet man überraschenderweise, im Gegensatz zu $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$, die Addition von 2 Mol bipy pro Eisen. Es entsteht schwarzviolett, paramagnetisches, O-isomeres Bis(methansulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-eisen(II). Die Isomerie geht wiederum zweifelsfrei aus den IR-Spektren hervor. Der thermodynamisch instabilere O-Komplex läßt sich in Pyridin bei 115° irreversibel in das S-Isomere überführen:



82) G.Vitzthum, unveröffentlichte Ergebnisse.

Bis(p-toluolsulfinato-S)-bis(2,2'-bipyridyl)-eisen(II) bildet sich als wasserfreie, aber hygroskopische Verbindung auch bei Einwirkung von 2,2'-Bipyridyl auf $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{bipy}$ in Pyridin gemäß



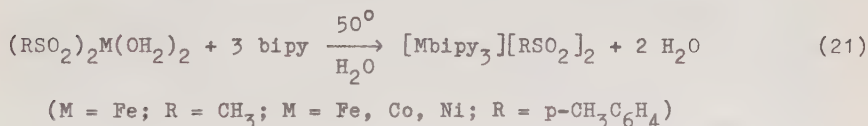
Entsprechende Additionsversuche zur Darstellung von Sulfinato-S-Komplexen des Kobalts und Nickels vom Typ III blieben erfolglos. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man den nach der Chatt-Ahrland-Klassifizierung gegenüber Co^{2+} und Ni^{2+} weicheren b-Charakter des Fe^{2+} -Ions berücksichtigt. Auch das Lösungsmittel Pyridin macht sich im Falle des Eisens bzw. Kupfers durch seinen im Vergleich zu THF bzw. Wasser weichen Charakter bemerkbar. Die mehr kovalente und stabilere Metall-S-Bindung wird in Pyridin bevorzugt. Dies ist wegen des ziemlich weichen Charakters des 2,2'-Bipyridyl-Liganden, der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und dessen Solvatationsenergie möglich. Dagegen wird die erhöhten ionogenen Charakter enthaltende (harte) Metall-O-Bindung in Wasser und THF mehr begünstigt. Auf den Einfluß des Lösungsmittels bei der Bildung von Bindungsisomeren z. B. mit dem Thiocyanat-Liganden wird auch in einer kürzlich erschienenen Arbeit⁸³⁾ näher eingegangen. Die Eigenschaften der hier genannten

83) J.L.Burmeister, R.L.Hassel und R.J.Phelan, Inorg. Chem. 10, 2032 (1971) und die dort zit. Lit.

Bis(organosulfinato)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe werden bei den Abspaltungsprozessen besprochen (vgl. Tab. 13).

5.1.3 Verbindungen des Typs IV, $[\text{Mbipy}_3][\text{RSO}_2]_2$

Wählt man bei der Reaktion von $(\text{RSO}_2)_2\text{M}(\text{OH}_2)_2$ ($\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$; $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Fe}$) mit 2,2'-Bipyridyl als Reaktionsmedium Wasser mit seiner sehr hohen Dielektrizitätskonstanten, so erhält man in allen vier Fällen die entsprechenden Tris(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-bis(organosulfinate) mit dem Sulfinat-Liganden als Anion. Dabei fällt die Eisen-Verbindung ($\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) auch nach vorsichtigem Trocknen im Hochvakuum mit 2 Mol Wasser an:



Die besonders leichte Bildung der Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexe beruht auf den außerordentlich günstigen Bildungskonstanten⁸⁴⁾ von $[\text{Febipy}_3]^{2+}$, $[\text{Cobipy}_3]^{2+}$ und $[\text{Nibipy}_3]^{2+}$ und der in Wasser aufgrund seiner großen Dielektrizitätskonstanten noch überwindbaren Kation-Anion-Wechselwirkung $[\text{Mbipy}_3]^{2+} [\text{RSO}_2]_2^{2-}$. Das gute Solvatationsvermögen des Wassers ist ebenfalls dafür verantwortlich, weil sich Kation und Anion in Wasser mit einer Solvathülle umgeben, und damit die Ionenbildung

84) C.K.Jørgensen, Inorganic Complexes, 1. Aufl., S. 72, Academic Press Inc., London und New York 1963.

erleichtert wird. Entsprechende Untersuchungen weisen darauf hin, daß bei Cr^{2+} , Mn^{2+} und Cu^{2+} keine ionogenen $\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridyl})\text{-Komplexe}$ mit der RSO_2^- -Gruppe als Anion gebildet werden, da einerseits die Bildungskonstanten der Kationen $[\text{Mbipy}_3]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$) um einige Zehnerpotenzen geringer⁸⁴⁾ sind als diejenigen von $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni , andererseits aber auch die Kation-Anion-Wechselwirkung zu stark ist. In Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante wie THF oder Pyridin ist die Kation-Anion-Wechselwirkung besonders stark; es tritt, selbst im Falle des Eisens, Kobalts und Nickels, Ionenpaarbildung ein, und die Sulfinat-Anionen konkurrieren mit dem Liganden 2,2'-Bipyridyl um die Koordinationsstellen. Dabei werden im allgemeinen in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante Nichtelektrolyt-Komplexe begünstigt^{85,86)}. Die Bildung von Bis(2,2'-bipyridyl)-Komplexen gelingt daher am ausgeprägtesten in THF und Pyridin, während Wasser das Entstehen der Tris-Komplexe ermöglicht. Nur im Falle des Mangans ist selbst in Wasser der Mono(2,2'-bipyridyl)-Komplex erhältlich. Die charakteristischen Eigenschaften der erstmals dargestellten $\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridyl})\text{-Komplexe}$ gehen aus Tab. 12 hervor.

$\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridyl})\text{-metall(II)-bis(organosulfinate)}$ des Typs IV sind damit nur bei Eisen, Kobalt und Nickel zugänglich. Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß sich 2,2'-Bipyridyl an die wasserhaltigen Sulfinato-0,0'-Komplexe der zweiwertigen Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer schrittweise addieren läßt. Dabei ist eine strenge Abhängigkeit vom Metallion M, vom eingesetzten Lösungsmittel und vom Organorest R deut-

85) L.I.Katzin, J. inorg. nuclear Chem. 4, 187 (1957).

86) R.S.Drago und K.F.Purcell, Progr. Inorg. Chem. 6, 271 (1964).

Tab. 12. Charakteristische Eigenschaften der Komplexe $[\text{Mbipy}_3]$
 $[\text{RSO}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Fe}$; $\text{R} = \text{CH}_3$)

Verbindung	Farbe	Fp[°C]	Löslichkeit		$\mu_{\text{eff}}[\text{B.M.}]$ von $[\text{Mbipy}_3]^{2+}$
			lösli.	unlösli.	
$\text{M}=\text{Fe}, \text{R}=\text{CH}_3$	rotviolett	142	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{OH} \end{array} \right\}$	Aceton	1,0 ^{a)}
$\text{M}=\text{Fe}, \text{R}=\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	rotviolett	88		Äther	1,0 ^{a)}
$\text{M}=\text{Co}, \text{R}=\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	orange	223		Benzol	4,7-5,0 ^{b)}
$\text{M}=\text{Ni}, \text{R}=\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	rosa	204			2,9-3,3 ^{b)}

a) E.König, Coord. Chem. Rev. 3, 471 (1968).

b) B.N.Figgis und J.Lewis, Progr. inorg. Chem. 6, 37 (1964).

lich erkennbar. Speziell im Falle der Eisen(II)-Sulfinate mit aromatischem Organorest verläuft diese Addition sogar lückenlos über die Stufen $[\text{Febipy}_n]^{2+}$ ($n = 1, 2, 3$).

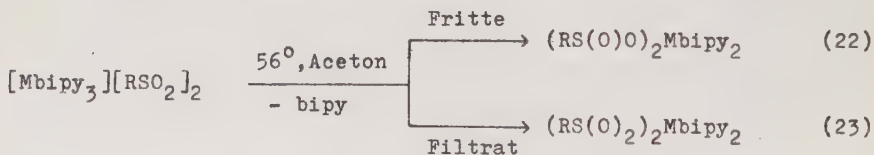
5.2 Ligandenabspaltungsprozesse an Tris(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-bis(organosulfinaten) und Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexen

Die folgenden Ausführungen zeigen einen neuen Weg, der sich als besonders erfolgreich zur Darstellung von bindungsisomeren Sulfinato-Komplexen von 3d-Metallen erweist. Er wurde bei der Überprüfung der Frage gefunden, inwieweit eine reversible Abspaltung von 2,2'-Bipyridyl aus den vorstehend genannten Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexen möglich ist. Ähnliche Abspaltungsreaktionen haben an Verbindungen des Typs $[\text{Fephen}_3]X_2$

(phen = 1,10-Phenanthrolin; X = NCSe, OCN, N₃, HCOO und Cl) schon Madaja⁸⁷⁾ und Baker⁸⁸⁾ vorgenommen.

5.2.1 Bindungsisomere Bis(organosulfinato)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe von Eisen, Kobalt und Nickel^{89,90)}

Behandelt man [Mbipy₃][RSO₂]₂ (M = Fe, Co, Ni; R = p-CH₃C₆H₄) mit siedendem, wasserfreiem Aceton unter Stickstoff in einer Durchflußextraktionsfritte so lange, bis das Aceton farblos abläuft, so bleiben auf der Fritte in guten Ausbeuten die Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe des Eisens, Kobalts und Nickels zurück. Im Filtrat lassen sich die bindungsisomeren Bis(p-toluolsulfinato-S)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe von Eisen, Kobalt und Nickel nachweisen, wobei die Eisenverbindung mit 2 Mol Wasser kristallisiert:



87) K.Madaja, W.Wilke und S.Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 306 (1966).

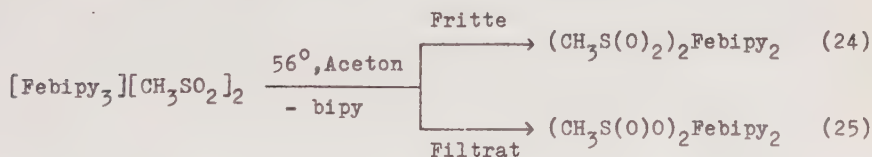
88) W.A.Baker und H.M.Bobonich, Inorg. Chem. **2**, 1071 (1963).

89) E.Lindner und I.-P.Lorenz, Chem. Ber. **105**, 1032 (1972).

90) E.König, E.Lindner, I.-P.Lorenz und G.Ritter, Inorg. chim. Acta im Erscheinen.

Die Anreicherung der bindungsisomeren S-Komplexe im Extraktionsfiltrat hängt vermutlich damit zusammen, daß neben Aceton mit seinen harten Eigenschaften im Filtrat auch das gemäß Gl. (23) abgespaltene und in Aceton lösliche 2,2'-Bipyridyl mit seinem ausgesprochen weichen Charakter vorliegt. Dadurch wird die S-Verknüpfung ("weiche Bindung") begünstigt. Bemerkenswerterweise bilden sich bei Kobalt und Nickel ebenfalls bindungsisomere Komplexe vom S-Typ, obwohl den Co^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen nach Chatt und Ahrland⁵⁴⁾ ein harter a-Charakter zukommt. Dies ist auf die schon früher beobachtete Beeinflussung des Charakters des Zentralions durch Liganden zurückzuführen⁵²⁾. Allerdings bewegen sich die Ausbeuten für die S-Sulfinate nur zwischen 5 - 10 %.

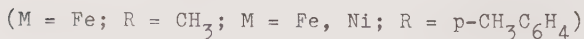
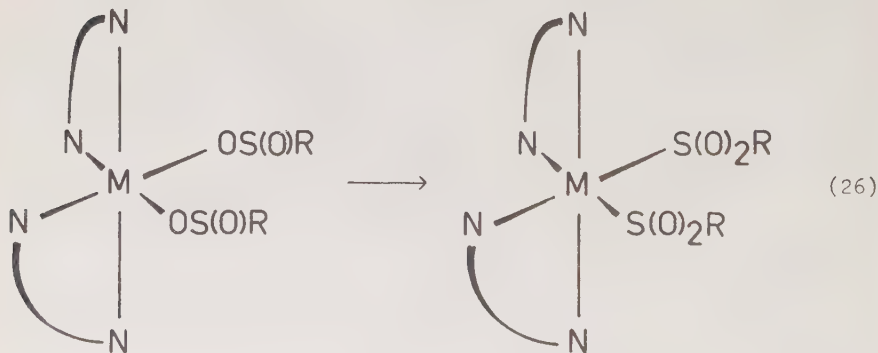
Die Bildung der entsprechenden O-Isomeren des Eisens, Kobalts und Nickels auf dem Frittenboden in nahezu quantitativer Ausbeute ist wegen des harten Charakters des Extraktionsmittels Aceton verständlich. Nicht so ohne weiteres läßt sich die Tatsache erklären, daß bei der analogen Abspaltungsreaktion im Falle des $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{CH}_3\text{SO}_2]_2$ das O-Isomere im Filtrat und das S-Isomere auf der Fritte isoliert werden:



Vom Typ der Bis(2,2'-bipyridyl)-Komplexe sind damit sämtliche Bindungsisomere von Eisen, Kobalt und Nickel zugänglich. Sie stellen Nichtelektrolyte dar und unterscheiden sich zum Teil erheblich in ihren charakteristischen Eigenschaften wie Farbe,

Löslichkeit, Beständigkeit, Schmelzpunkt und Magnetismus (vgl. Tab. 13). Dies gilt vor allem bezüglich ihrer ^{57}Fe -Mössbauer-, IR- und Elektronenspektren. Während sich sämtliche Isomeren in Pyridin lösen, sind nur die S-Isomeren mit dem p-Toluolsulfonat-Liganden auch in Aceton löslich.

Die O-Isomeren des Eisens und Nickels lassen sich wie dasjenige des Kupfers in Pyridin bei 115° irreversibel in die entsprechenden, thermisch stabileren S-Isomeren überführen. Dabei gelingt die Umwandlung bei den Eisenverbindungen fast vollständig, während bei der Überführung des Nickel-Komplexes nur ein Gemisch beider Isomere entsteht, welches sich mit Aceton aber trennen läßt. $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Fe}(\text{bipy})_2$ kann überdies auch beim vorsichtigen Erwärmen in einem geschlossenen System vollständig in $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Fe}(\text{bipy})_2$ umgewandelt werden.



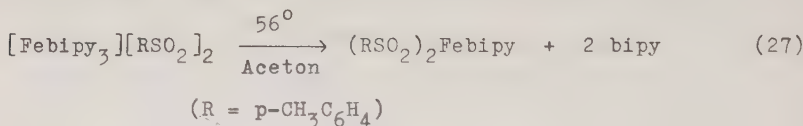
Tab. 13. Einige wichtige Eigenschaften von Verbindungen des
 Typs III, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ ($\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, Ni, Cu}$) und $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Febipy}_2$

Verbindung	Farbe	Fp[°C]	$\mu_{\text{eff}}[\text{B.M.}]$ bei 293° K
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Crbipy}_2$	schwarzblau	---	3,83
$(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Febipy}_2$	violett	135	5,61
$(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Febipy}_2$	rot	176	2,03
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Febipy}_2$	schwarzviolett	175	5,27
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Febipy}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	dunkelrot	75	0,95
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Cobipy}_2$	orange	230	4,77
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Cobipy}_2$	gelb	117-119	4,13
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Nibipy}_2$	hellgrün	235	3,20
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Nibipy}_2$	rosa	179	3,05
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Cubipy}_2$	grün	129	1,96
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Cubipy}_2$	blau	179	1,91

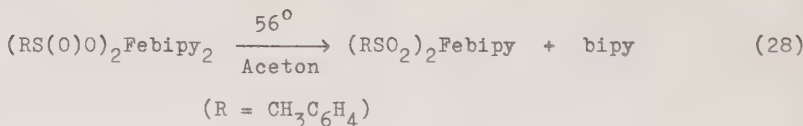
Der S-isomere Kobalt-Komplex erweist sich thermisch und gegen Lichteinwirkung als ziemlich instabil, da der S-gebundene Sulfinat-Ligand (wie später ausgeführt) sowie bipy ein starkes Ligandenfeld im Co^{2+} -Ion verursachen, und sich bekanntlich Co^{2+} -Komplexe mit starkem Ligandenfeld leicht zu Co^{3+} -Derivaten oxydieren lassen.

5.2.2 Bis(p-toluolsulfinato)-2,2'-bipyridyl-metall(II)- Komplexe von Eisen und Kupfer

Werden die Tris(2,2'-bipyridyl)-Sulfinate des Eisens, Kobalts und Nickels längere Zeit mit Aceton in einer Durchflußextraktionsfritte behandelt, so gelingt schließlich nur beim Eisen die Abspaltung von 2 Mol 2,2'-Bipyridyl, sodaß sich blauviolette $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$ reversibel bildet:

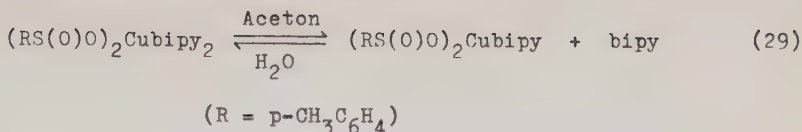


Die gleiche Verbindung entsteht natürlich auch bei der Extraktion von $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$ mit siedendem Aceton:



Eine weitere Abspaltung von 2,2'-Bipyridyl ist auch im Falle des Eisens selbst nach mehrtägigen Extraktionszeiten nicht möglich.

Besonders leicht läßt sich 1 Mol bipy aus dem leuchtendgrünen O-Isomeren $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}_2$ mit polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder THF abspalten. Da es auch umgekehrt möglich ist, an $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}$ wieder 1 Mol 2,2'-Bipyridyl in Wasser zu addieren, läßt sich der Prozeß insgesamt reversibel formulieren:



In beiden Verbindungen sind die RSO_2^- -Liganden über je ein Sauerstoff-Atom an das Kupfer geknüpft. Bei der Mono-bipy-Verbindung liegt eine pseudotetraedrische (vgl. Abb. 7c), beim Bis-bipy-Komplex dagegen eine pseudooktaedrische Konfiguration vor (vgl. Gl. 16).

5.3 Diskussion der Infrarot-Spektren

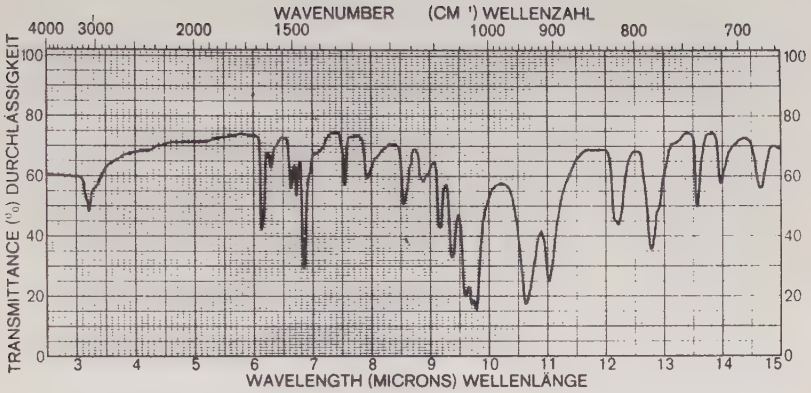
Schon in früheren Arbeiten wurde auf Kriterien hingewiesen, die in vielen Fällen eine Unterscheidung von Sulfinato-O- und -S-Komplexen gestatten^{12,45)}. Danach läßt sich aus der Lage der symmetrischen und asymmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen feststellen, ob ein Sulfinato-O- oder -S-Typ vorliegt, während ihre Frequenzdifferenz dafür maßgebend ist, ob ein oder zwei Sauerstoff-Atome an das Koordinationszentrum gebunden sind.

Bei den oktaedrisch konfigurierten Mangan- und Eisen-Verbindungen $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}$ (M = Mn, Fe; R = p-CH₃C₆H₄) wurde schon früher⁴⁵⁾ auf die zweizählige Sulfinato-O,O'-Verknüpfung hingewiesen (vgl. Abb. 7a). Beim Mangan existiert offensichtlich ein Strukturisomeres, denn Lage und Frequenzdifferenz von $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ (vgl. Tab. 14) entsprechen bei $(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Mnbipy}$ zweifelsohne einer S-Verknüpfung. Damit kommt dem Mangan zwangsläufig eine tetraedrische Struktur zu (vgl. Abb. 7b).

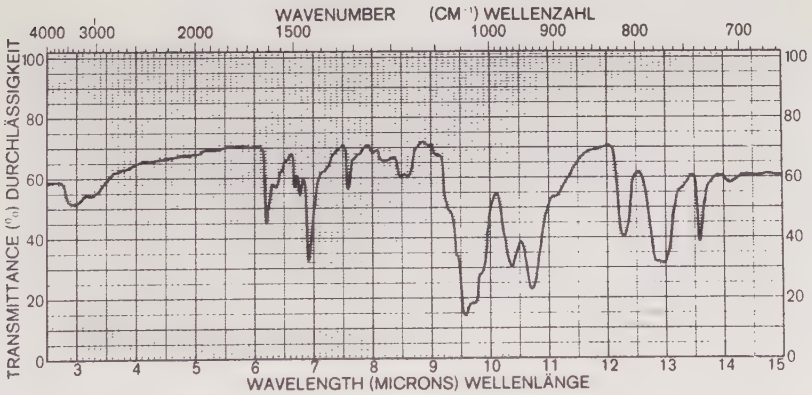
Tab. 14. SO_2 -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von Komplexen des Typs II, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Cu}$; $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; fest/KBr)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$	KZ	Bindungstyp
$(\text{RSO}_2)_2\text{Mnbipy}^{45)}$	1014 sst	975 st-sst	6	Sulf.-O,O'
$(\text{RS(O)})_2\text{Mnbipy}$	1258 st 1168 sst 1156 st,sch	1037 st 1014 st	4	Sulf.-S
$(\text{RSO}_2)_2\text{Febipy}^{45)}$	1015 sst	972 st-sst	6	Sulf.-O,O'
$(\text{RS(O)O})_2\text{Cubipy}$	1027 sst 1020 sst	935 sst 902 st	4	Sulf.-O

Lage und Frequenzdifferenz von $\nu_{\text{as}}(\text{SOCu})$ und $\nu(\text{SO})$ der in Tab. 14 angeführten Kupfer-Verbindung $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}$ weisen diese dagegen eindeutig als vierfach koordinierten Sulfinato-O-Komplex aus (vgl. Abb. 7c). Zum Vergleich sei hier auch schon das Spektrum des oktaedrisch konfigurierten Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-kupfer(II)-Komplexes abgebildet. Sowohl $\nu(\text{SO})$ als auch $\nu_{\text{as}}(\text{SOCu})$ des tetraedrischen Komplexes sind gegenüber der entsprechenden oktaedrischen Verbindung um ca. 20 cm^{-1} langwellig verschoben.



a



b

Abb. 8. IR-Spektrum von $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}$ (a)
 und $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}_2$ (b)
 im Bereich von $4000 - 670 \text{ cm}^{-1}$ (fest/KBr)

Tab. 15. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs III, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ und $(\text{R}'\text{SO}_2)_2\text{Febipy}_2$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, Ni, Cu}$; $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}' = \text{CH}_3$)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)^{\text{a)}$ bzw. $\nu(\text{SO})^{\text{a)}$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)^{\text{a)}$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})^{\text{a)}$	$\delta(\text{SO}_2)^{\text{b)}$	$\nu(\text{MO}_2)^{\text{b)}$	$\nu(\text{MS}_2)^{\text{b)}$
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Crbipy}_2$	1067 sst	936 sch 888 sst	573 st	457 st 374 m	
$(\text{R}'\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Febipy}_2$	1058 sst	950 st 916 st	522 m	432 sch 355 s	
$(\text{R}'\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Febipy}_2$	1205 sst	1046 st	530 m		368 s 286 s
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Febipy}_2$	1054 sst	918 st	580 st	448 st 354 m	
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Febipy}_2^{\text{c)}$	1219 sst 1199 sst	1034 m 1012 m	569 st		368 s 290 s
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Cobipy}_2$	1056 sst	944 m 920 st	575 st	460 st 360 m	
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Cobipy}_2$	1215 sst 1205 sst	1034 m 1012 m	568 st		370 s 290 s
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Nibipy}_2$	1055 sst	958 m 943 m-st	580 st	447 st 353 m	
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Nibipy}_2$	1219 sst 1204 sst	1035 m 1013 m	569 st		370 s 289 s

Tab. 15. (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu_{as}(\text{SO}_2)^a)$ bzw. $\nu(\text{SO})^a)$	$\nu_s(\text{SO}_2)^a)$ bzw. $\nu_{as}(\text{SOM})^a)$	$\delta(\text{SO}_2)^b)$	$\nu(\text{MO}_2)^b)$	$\nu(\text{MS}_2)^b)$
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Cubipy}_2$	1048 sst	970 m	562 m	459 m	
	1043 sst	939 m-st		365 s	
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Cubipy}_2$	1225 sst	1035 m	569 st		373 s
	1193 sst	1013 m			289 s

a) Phase: KBr/fest

b) Phase: Nujol-Suspension

c) mit 2 Mol H_2O

In Tab. 15 sind die wichtigsten Infrarot-Frequenzen der in dieser Arbeit beschriebenen Bis(organosulfinato)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe zusammengestellt. Daraus geht eindeutig hervor, daß mit Ausnahme der Chrom-Verbindung tatsächlich echte Bindungsisomere vorliegen. Im Falle der S-verknüpften Komplexe erscheinen im allgemeinen je zwei Absorptionen zwischen $1225 - 1195 \text{ cm}^{-1}$ für $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ bzw. $1045 - 1010 \text{ cm}^{-1}$ für $\nu_s(\text{SO}_2)$, die auf cis-ständige Sulfinat-Liganden hinweisen. Versuchsweise sind in Tab. 16 auch die Metall-O- und -S-Valenzschwingungen zugeordnet. Für die O-Verknüpfung in den Sulfinato-O-Komplexen spricht vor allem die endständige $\nu(\text{SO})$ -Bande bei ca. $1070 - 1050 \text{ cm}^{-1}$, sowie die gegenüber $\nu_s(\text{SO}_2)$ der jeweils nicht koordinierten $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ - bzw. CH_3SO_2^- -Anionen langwellig verschobene $\nu_{as}(\text{SOM})$. Auffallend ist, daß die Spektren der O-verknüpften Komplexe des

Typs $(RS(O)O)_2Mbipy_2$ untereinander sehr ähnlich sind, was im übrigen auch für die betreffenden S-Isomeren gilt. Von Chrom über Eisen und Kobalt zu Nickel und Kupfer stellt man lediglich eine kurzwellige Verschiebung von $\lambda_{as}(SOM)$ fest. Zur Veranschaulichung der IR-spektroskopischen Unterschiede der bindungsisomeren Verbindungen dienen die in Abb. 9 wiedergegebenen Spektren der beiden Eisen-Verbindungen.

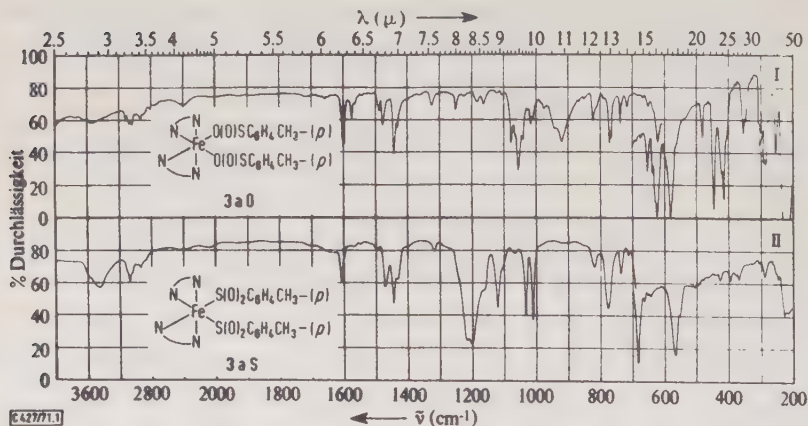


Abb. 9. IR-Spektren der bindungsisomeren Eisen-Komplexe

$(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe bipy_2$ im Bereich von $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$
 ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$: fest/KBr; $700 - 200 \text{ cm}^{-1}$: Nujol-Suspension)

Die Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexe mit dem p-Toluolsulfinat- bzw. Methansulfinat-Liganden als Anion sind im Bereich von $1050 - 950 \text{ cm}^{-1}$ durch drei bzw. fünf intensive Absorptionsbanden gekennzeichnet (vgl. Tab. 16), welche vorwiegend SO_2 -

Valenzschwingungen entsprechen dürften. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß einige dieser Banden, speziell bei Kobalt, entweder von 2,2'-Bipyridyl oder vom Organorest des Sulfinat-Liganden herrühren. Jedenfalls handelt es sich im Falle der p-Toluolsulfinate bei der Absorption bei 972 cm^{-1} einwandfrei um die symmetrische SO_2 -Valenzschwingung des freien Sulfinat-Liganden⁵¹⁾.

Tab. 16. SO_2 -Valenschwingungen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs IV, $[\text{Mbipy}_3][\text{RSO}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) und $[\text{Febipy}_3][\text{CH}_3\text{SO}_2]_2$ (fest/KBr)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
$[\text{Febipy}_3][\text{CH}_3\text{SO}_2]_2$	1038 st	982 m
$[\text{Febipy}_3][\text{RSO}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1045 sst	972 st
$[\text{Cobipy}_3][\text{RSO}_2]_2$	1049 m-st	972 sch
	1035 m-st	963 m-st
	1016 sst	
$[\text{Nibipy}_3][\text{RSO}_2]_2$	1045 sst	972 st

5.4 Zusammenhang des SO-Frequenzverhältnisses mit dem Sulfinato-Bindungstyp

In den bisherigen Kapiteln sind Übergangsmetall-Sulfinato-Komplexe der verschiedenen Verknüpfungsarten beschrieben wor-

den. Dabei gelang die Zuordnung zu den betreffenden Bindungsarten, wie schon früher erwähnt¹²⁾, durch die Verschiedenartigkeit ihrer SO-Frequenzlage und -differenz. Untersuchungen von Robinson⁹¹⁾ und Kunze⁹²⁾ haben nun gezeigt, daß eine gesetzmäßige Abhängigkeit des O-S-O-Bindungswinkels 2α - und damit des Bindungstyps - von der mittleren SO-Valenzfrequenz in Sulfonylverbindungen bzw. Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ der SO_2 -Valenzschwingungen in Sulfinato-Komplexen besteht. Man kann nun die Werte für $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu(\text{SO})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ in den einzelnen Verbindungen nach der Verknüpfungsart ordnen. Dann stellt man fest, daß das Verhältnis von $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) / \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu(\text{SO}) / \nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ je nach Bindungstyp unterschiedliche, jedoch innerhalb desselben sehr ähnliche Zahlenwerte liefert. Dies ist wegen der oben erwähnten Gesetzmäßigkeit durchaus einleuchtend. In der folgenden Tab. 17 sind SO-Valenzfrequenzen einiger Übergangsmetalle und ihre Verhältniszahlen zusammengestellt.

Die Unterscheidung zwischen O- und S-gebundenen Sulfinat-Gruppen war bisher relativ einfach. Dagegen bereitete die Unterscheidung zwischen ein- und zweizähliger O-Verknüpfung manchmal Schwierigkeiten. Die erhaltenen Verhältniszahlen von $>1,10$ für Sulfinato-S-, $\geq 1,10$ für Sulfinato-O- und $<1,10$ für Sulfinato-O,O'-Komplexe ermöglichen nunmehr eine klare Trennung. Während das SO-Valenzfrequenzverhältnis bei einzähliger O-Verknüpfung kaum kleiner als 1,10, jedoch ähnlich groß dem der

91) E.A.Robinson, Canad. J. Chem. 39, 247 (1961);

R.J.Gillespie und E.A.Robinson, ebenda 41, 2074 (1963).

92) U.Kunze, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1970.

Tab. 17. SO-Valenzfrequenzverhältnis und Sulfinato-Bindungs-

typ ($R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $R' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)

Verbindung	Lit.	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$	$\frac{\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)}{\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)}$ bzw. $\frac{\nu(\text{SO})}{\nu_{\text{as}}(\text{SOM})}$
$(\text{RSO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2$	35)	994	952	1,04
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{ZnCH}_3$	2)	1005	955	1,05
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{Fe}$	50)	946	919	1,04
$(\text{RSO}_2)_2\text{Febipy}$	45)	1015	972	1,05
$(\text{RSO}_2)_2\text{Copoly}_2$	-	1001	965	1,04
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Nibipy}_2$	45)	1055	958	1,10
			943	1,12
$\text{R}'\text{S}(\text{O})\text{OHgR}'$	19)	1050	870	1,20
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Cd}$	47)	1031	924	1,12; 1,14
		1015	904	1,11; 1,14
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Crbipy}_2$	-	1067	936	1,14
			888	1,20
$(\text{RS}(\text{O})\text{O})_2\text{Cubipy}_2$	-	1027	935	1,09; 1,14
		1020	902	1,09; 1,13
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Cobipy}_2$	89)	1215	1034	1,17; 1,20
		1205	1012	1,17; 1,19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{PdClpy}_2$	30)	1184	1032	1,15
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCOS}(\text{O})_2\text{CF}_3$	35)	1240	1070	1,16
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Hg}$	15)	1229	1040	1,18
		1203		1,16
$(\text{RS}(\text{O})_2)_2\text{Mnbipy}$	-	1258	1037	1,21; 1,24
		1168	1014	1,13; 1,15

S-Verknüpfung werden kann, wird bei Zweizähnigkeit fast immer ein kleinerer Wert als 1,10 gefunden. Diese Beziehung erleichtert damit die Unterscheidung zwischen den einzelnen Sulfinato-Bindungstypen.

5.5 Magnetisches Verhalten der Bindungsisomeren $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbpv}_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$; $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) und ^{57}Fe -Mössbauerspektren

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen der Bindungsisomeren Eisen-, Kobalt- und Nickel-Verbindungen bei vier verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 18 zusammengestellt. Die Werte für die Weiss'sche Konstante Θ sind mit aufgenommen, sofern die magnetische Suszeptibilität dem Curie-Weiss-Gesetz im gesamten Temperaturbereich von 77 - 293° K folgt. Da alle Θ -Werte ziemlich klein sind, treten keine nennenswerten Metall-Metall-Wechselwirkungen auf.

Die magnetischen Momente für die O-isomeren Komplexe des Eisens sind charakteristisch für den $^5\text{T}_2$ -Grundzustand im Eisen(II)-Ion⁹³). Andererseits weisen die im angegebenen Temperaturbereich gemessenen, niedrigen μ_{eff} -Werte von 0,77 - 0,95 B.M. (vgl. Tab. 18) des S-Isomeren auf den $^1\text{A}_1$ -Grundzustand hin. Magnetische Momente dieser Größenordnung und vergleichbarer Temperaturabhängigkeit wurden kürzlich von König und Kremer⁹⁴) für den $^1\text{A}_1(t_2^6)$ -Grundterm rechnerisch ermittelt. Dieser unterschiedliche Magnetismus in den Bindungsisomeren des Eisens wird durch ^{57}Fe -Mössbauer-Untersu-

93) E.König, A.S.Chakravarty und K.Madeja, Theor. chim. Acta 9, 171 (1967).

94) E.König und S.Kremer, Theor. chim. Acta 22, 45 (1971).

Tab. 18. Magnetische Daten der bindungsisomeren Komplexe

$(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ ($\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$)

Verbindung	T [°K]	χ_m [10^{-6} .cgs/Mol]	$\mu_{\text{eff}}^{\text{a)}$ [B.M.]	$\theta^{\text{b)}$ [°K]
$(\text{RS(O)O})_2\text{Febipy}_2$	292	11.380	5,27	-6
Sulfinato-O	273	12.142	5,25	
	195	16.711	5,19	
	77	41.614	5,11	
$(\text{RS(O)})_2\text{Febipy}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	294	-47,278	0,95	...
Sulfinato-S	273	-22,113	0,94	
	195	75,192	0,89	
	77	538,20	0,77	
$(\text{RS(O)O})_2\text{Cobipy}_2$	293	9170,5	4,77	-18
Sulfinato-O	273	9796,5	4,74	
	195	13.254	4,63	
	77	30.826	4,40	
$(\text{RS(O)})_2\text{Cobipy}_2$	293	6822,2	4,13	-25
Sulfinato-S	273	7327,5	4,12	
	195	10.024	4,05	
	77	23.129	3,82	
$(\text{RS(O)O})_2\text{Nibipy}_2$	293	3931,1	3,20	-10
Sulfinato-O	273	4159,7	3,17	
	195	5834,7	3,13	
	77	14.760	3,07	

Tab. 18. (Fortsetzung)

Verbindung	T [°K]	χ_m [10^{-6} .cgs/Mol]	$\mu_{\text{eff}}^{\text{a)}$ [B.M.]	$\theta^{\text{b)}$ [°K]
(RS(O) ₂) ₂ Nibipy ₂	293	3532,4	3,05	-22
Sulfinato-S	273	3720,4	3,01	
	195	4887,9	2,88	
	77	11.713	2,74	

a) experimenteller Fehler $\pm 0,05$ B.M.

b) experimenteller Fehler $\pm 5^\circ$ K

chungen bestätigt. Dementsprechend sind die Quadrupolaufspaltungen ΔE und die Isomerieverschiebungen δ im O-Isomeren typisch für high-spin-Eisen(II), im S-Isomeren charakteristisch für low-spin-Eisen(II)⁹⁵⁾ (vgl. Tab. 19).

Die beobachtete beträchtliche Temperaturabhängigkeit von ΔE in der O-isomeren Eisen-Verbindung kann auf ein axiales Ligan-
denfeld zurückgeführt werden. Berechnungen über die Temperatur-
abhängigkeit von ΔE für high-spin-Eisen(II)-Verbindungen wur-
den erst vor kurzem durchgeführt⁹⁶⁾. Ein Vergleich mit den vor-
liegenden Ergebnissen ergibt für den 5T_2 -Term eine axiale Feld-
aufspaltung von schätzungsweise $\delta = -1450 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$.

95) E.König, S.Hüfner, E.Steichele und K.Madeja, Z. Natur-
forsch. 22a, 1543 (1967); 23a, 632 (1968).

96) E.König, G.Ritter, H.Spiering, S.Kremer, K.Madeja und
A.Rosenkranz, J. chem. Physics im Erscheinen.

Tab. 19. ^{57}Fe -Mössbauerspektren der bindungsisomeren Eisen-Komplexe $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}_2$

Verbindung	T[°K]	$\delta[\text{mm/sec}]^{\text{a)}$	$\Delta E[\text{mm/sec}]$
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$	295	+0,99	2,65
	77	+0,98	3,37
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Febipy}_2^{\text{b)}$	295	+0,31	0,31
	77	+0,25	0,33

a) gegen natürliches Eisen bei 295° K gemessen

b) mit 2 Mol H_2O

Das Vorliegen von verschiedenen Grundzuständen wird auch bei anderen $[\text{Febipy}_2\text{X}_2]$ -Komplexen⁹⁷⁾ bestätigt. Low-spin-Komplexe dieser Verbindungsklasse werden jedoch nur mit sehr starken Liganden ($\text{X} = \text{CN}, \text{CNO}, 1/2 \text{ bipy}$) erhalten. Folglich muß auch der S-gebundene Sulfinat-Ligand ein relativ starkes Ligandenfeld besitzen (vgl. Elektronenspektren). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich innerhalb des Komplexes mit der Summenformel $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}_2$ der Übergang von einer paramagnetischen zu einer diamagnetischen Verbindung vollzieht, was ausschließlich auf Bindungsisomerie zurückzuführen ist.

Die μ_{eff} -Werte der beiden Kobalt-Isomeren sprechen für sechsfach koordiniertes high-spin-Kobalt(II) mit einem $a^4\text{T}_1(\text{t}_2^5\text{e}^2)$ -Grundzustand. Die magnetischen Momente bei den Nickel-Komplexen liegen im Erwartungsbereich für oktaedrisches Nickel(II)

97) E.König, Coord. Chem. Rev. 3, 471 (1968).

mit einem ${}^3A_2(t_2^6e^2)$ -Grundterm. Streng oktaedrische Nickel(II)-Komplexe sollten μ_{eff} -Werte besitzen, die sich gemäß⁹⁸⁾

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 (1 - 4\lambda/10 Dq) \quad (30)$$

berechnen lassen. λ ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ($\lambda = -315 \text{ cm}^{-1}$ im freien Ni^{2+} -Ion) und $10 Dq$ der oktaedrische Aufspaltungsparameter. Entsprechend darf normalerweise ein höherer μ_{eff} -Wert als der reine Spin-Wert ($S = 1$; $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \text{ B.M.}$) erwartet werden. Außerdem sollte das gefundene Moment kleiner sein, je größer Dq ist. Dies wird ausnehmend gut bestätigt, wenn man Tab. 18 mit Tab. 23 vergleicht.

5.6 Elektronenspektren der Bindungsisomeren $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ (M = Fe, Co, Ni, Cu; R = p-CH₃C₆H₄)

Das d-d-Spektrum der O-isomeren Eisen-Verbindung besteht aus einer einzigen breiten Bande bei 10.800 cm^{-1} (vgl. Tab. 20), die dem ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ -Übergang des high-spin- Fe^{2+} -Ions zugeordnet wird. In streng oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen wie z. B. $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ wird der angeregte 5E -Zustand durch den Jahn-Teller-Effekt aufgespalten⁹⁹⁾, während in high-spin-Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(\text{diimin})_2\text{X}_2]$ eine Aufspaltung durch Felder niedriger Symmetrie verursacht wird⁹⁴⁾. Im vorliegenden Fall erkennt man keine solche Aufspaltung, weil einmal die breite d-d-Bande schlecht aufgelöst erscheint, andererseits

98) B.N.Figgis und J.Lewis, Progr. Inorg. Chem. 6, 37 (1964).

99) D.S.McClure, Solid state Physics 9, 399 (1959).

Tab. 20. Elektronenspektren (in cm^{-1}) der bindungsisomeren Eisen-Komplexe $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{bipy})_2$ (gemessen in Reflexion)

Sulfinato-O	Sulfinato-S	Zuordnung
10.800	...	${}^5\text{T}_2(\text{t}_2^4\text{e}^2) \rightarrow {}^5\text{E}(\text{t}_2^3\text{e}^3)$
16.000	18.520	$\pi^2\text{t}_2^{\text{n}}\text{e}^{\text{m}} \rightarrow \pi^2\text{t}_2^{\text{n}-1}\text{e}^{\text{m}}\pi^*$
18.180	20.830	
...	27.030	
32.260	32.260	${}^1\text{A}_1(\text{bipy}) \rightarrow {}^1\text{B}_1(\text{bipy})$
33.330	33.330	
39.220	39.220	${}^1\text{A}_1(\text{bipy}) \rightarrow {}^1\text{A}_1(\text{bipy})$

Ausläufer einer intensiven Charge-Transfer-Bande bei 16.000 cm^{-1} stören. Dagegen beobachtet man im S-verknüpften Eisen-Komplex keine d-d-Übergänge, da sie ebenfalls von einer starken CT-Bande verdeckt werden. Beim O-Isomeren treten zwei Banden großer Intensität bei 16.000 und 18.180 cm^{-1} auf, beim S-Isomeren dagegen bei 18.520 und 20.830 cm^{-1} (vgl. Tab. 20), die man Charge-Transfer-Banden vom Metall-Ligand-Typ zuschreiben kann. Bei noch kürzeren Wellenlängen folgen schließlich $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der 2,2'-Bipyridyl-Liganden. Sie sind aufgrund des umgekehrten Kristallfeld-Effektes des Zentralions etwas energieweicher^{100,101}).

- 100) H.L.Schläfer, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 8, 373 (1956).
 101) H.L.Schläfer und E.König, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 19, 265 (1959).

Ein oktaedrisches d^7 -high-spin-System verursacht folgende spinerlaubten Übergänge: $a^4T_1 \rightarrow ^4T_2(V_1)$, $a^4T_1 \rightarrow ^4A_2(V_2)$ und $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1(V_3)$. Im Falle des O-Isomeren von Kobalt zeigt das Elektronenspektrum zwei Banden bei 9800 cm^{-1} (V_1) und 20.830 cm^{-1} (V_3) (vgl. Tab. 21). Aus diesen Daten lassen sich die Werte für $10 Dq$ und B_{35} nach Verfahren (b)⁵⁸) berechnen (vgl. Tab. 23). Hieraus folgt, daß die zweite spinerlaubte Bande $a^4T_1 \rightarrow ^4A_2$ bei ca. 20.825 cm^{-1} (V_2) auftreten sollte. Da dies nahezu genau der Energie des $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ -Übergangs entspricht, erscheint es nicht verwunderlich, daß diese meist schwache Bande nicht beobachtet wird. Im S-Isomeren ist $a^4T_1 \rightarrow ^4T_2$ um ca. 1200 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Allerdings

Tab. 21. Elektronenspektren (in cm^{-1}) der bindungsisomeren Kobalt-Komplexe $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cobipy}_2$ (gemessen in Reflexion)

Sulfinato-O	Sulfinato-S	Zuordnung
9800	11.000	$a^4T_1(t_2^5e^2) \rightarrow ^4T_2(t_2^4e^3)$
...	...	$a^4T_1(t_2^5e^2) \rightarrow ^4A_2(t_2^3e^4)$
20.830	...	$a^4T_1(t_2^5e^2) \rightarrow b^4T_1(t_2^4e^3)$
27.780 ^{a)}	29.410 ^{a)}	Charge-Transfer
32.260	32.470	$^1A_1(\text{bipy}) \rightarrow ^1B_1(\text{bipy})$
33.330	33.330	
39.680	40.480	$^1A_1(\text{bipy}) \rightarrow ^1A_1(\text{bipy})$

a) erscheint als Schulter

tritt im Bereich, in dem man den $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ -Übergang erwartet, nur eine sehr schwache Bande auf. Dies scheint auf noch nicht identifizierte Zersetzungsprodukte zurückzuführen zu sein; die Verbindung ist lichtempfindlich und verändert ihre Farbe durch den Monochromatorstrahl von gelb nach braun. Nimmt man jedoch für den $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ -Übergang auch eine Verschiebung um ca. 1200 cm^{-1} an, so resultieren die in Tab. 23 angegebenen Parameter. In diesem Falle ergibt sich die $a^4T_1 \rightarrow ^4A_2$ -Bande rechnerisch zu 23.300 cm^{-1} und würde damit wiederum verdeckt sein. Bei höheren Wellenzahlen stößt man nämlich auf Charge-Transfer- und $\pi-\pi^*$ -Übergänge des 2,2'-Bipyridyls (vgl. Tab. 21).

Im oktaedrisch konfigurierten d^8 -System ist der Grundzustand 3A_2 . Die spinerlaubten Übergänge werden mit $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ (ν_1), $^3A_2 \rightarrow a^3T_1$ (ν_2) und $^3A_2 \rightarrow b^3T_1$ (ν_3) bezeichnet. Die d-d-Spektren der bindungsisomeren Nickel-Verbindungen sind durch zwei Banden mittlerer Intensität im Bereich von $10.000 - 12.000\text{ cm}^{-1}$ ($^3A_2 \rightarrow ^3T_2$) und $17.000 - 19.000\text{ cm}^{-1}$ ($^3A_2 \rightarrow a^3T_1$) charakterisiert (vgl. Abb. 10 und Tab. 22). Letztere weist beim O-Isomeren eine Schulter bei ca. 16.000 cm^{-1} auf, welche aus der Aufspaltung gemäß $^3T_1 \rightarrow ^3A_2 + ^3E$ herrührt. Der Schwerpunkt der Bande liegt bei 16.900 cm^{-1} . Im S-Isomeren sind die beiden Banden im Vergleich zum O-Isomeren wiederum um ca. 1500 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben. Der $^3A_2(t_2^6e^2) \rightarrow ^1E(t_2^6e^2)$ -Übergang wird in beiden Isomeren bei 12.800 cm^{-1} beobachtet. Dagegen wird $^3A_2(t_2^6e^2) \rightarrow b^3T_1(t_2^4e^4)$ offensichtlich durch eine ziemlich intensive Charge-Transfer-Bande bei 26.000 cm^{-1} verdeckt. Auch bei den Nickel-Verbindungen kommt es bei höheren Energien zu $\pi-\pi^*$ -Übergängen des 2,2'-Bipyridyls. Da nur zwei

Tab. 22. Elektronenspektren (in cm^{-1}) der bindungsisomeren Nickel-Komplexe $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Ni}(\text{bipy})_2$ (gemessen in Reflexion)

Sulfinato-O	Sulfinato-S	Zuordnung
10.200	11.600	${}^3\text{A}_2(\text{t}_2^6\text{e}^2) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{t}_2^5\text{e}^3)$
12.800	12.800	${}^3\text{A}_2(\text{t}_2^6\text{e}^2) \rightarrow {}^1\text{E}(\text{t}_2^6\text{e}^2)$
16.000 ^{a)}	18.800	${}^3\text{A}_2(\text{t}_2^6\text{e}^2) \rightarrow \text{a}{}^3\text{T}_1(\text{t}_2^5\text{e}^3)$
17.200	...	
26.000 ^{a)}	27.000 ^{a)}	Charge-Transfer
32.260	32.260	${}^1\text{A}_1(\text{bipy}) \rightarrow {}^1\text{B}_1(\text{bipy})$
33.330	33.330	
39.220	39.680	${}^1\text{A}_1(\text{bipy}) \rightarrow {}^1\text{A}_1(\text{bipy})$

a) erscheint als Schulter

spinerlaubte Banden ermittelt werden konnten, muß Verfahren (a)⁵⁸⁾ zur Berechnung der spektralen Parameter (vgl. Tab. 23) herangezogen werden. Die Werte für B_{33} ergeben sich nach Jørgensen¹⁰²⁾ aus der Energie der ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^1\text{E}$ -Bande. β_{35} und β_{33} sind die entsprechenden nephelauxetischen Verhältnisse⁵⁹⁾, z. B. $\beta_{35} = \text{B}_{35} / \text{B}_{\text{freies Ion}}$.

102) C.K.Jørgensen, Adv. Chem. Phys. 5, 33 (1963).

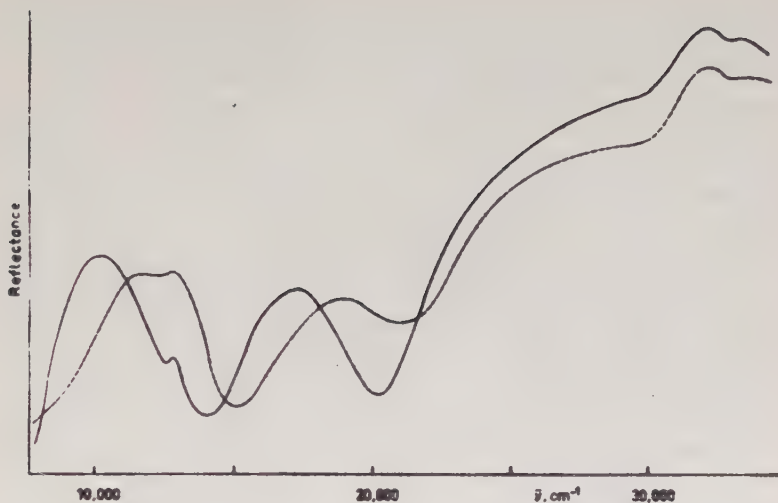


Abb. 10. Reflexionsspektren der bindungsisomeren Nickel-Komplexe $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Ni}(\text{bipy})_2$ (Sulfinato-O: durchgezogene Linie; Sulfinato-S: gestrichelte Linie)

Oktaedrisch konfigurierte Kupfer(II)-Komplexe (d^9 -System) unterliegen einer Jahn-Teller-Verzerrung, die häufig zu einer axialen Streckung der Liganden führt. Deshalb ist eine detaillierte Deutung ihrer elektronischen Absorptionsspektren relativ kompliziert. In rein oktaedrischen Komplexen sollte eine einzige Bande, nämlich ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$, erwartet werden. Bei tetragonaler Verzerrung aber spalten beide Zustände gemäß ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{A}_1 + {}^2\text{B}_1$ und ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E} + {}^2\text{B}_2$ auf, sodaß eigentlich drei d-d-Übergänge auftreten sollten. Trotz erheblicher Bemühun-

gen^{103,104}) ist es allerdings bei den meisten Kupfer(II)-Verbindungen nicht möglich zu entscheiden, ob alle Banden in der im sichtbaren Bereich beobachteten Absorption enthalten sind. In den bindungsisomeren Kupfer-Sulfinaten des Typs $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cubipy}_2$ wird ebenfalls je eine intensive, nicht aufgelöste Bande registriert. Beim O-Isomeren liegt sie bei 14.184 cm^{-1} , beim S-Isomeren bei 16.000 cm^{-1} . Entsprechend breite Banden werden in anderen Bis(2,2'-bipyridyl)-Komplexen ebenfalls in diesem Bereich gefunden¹⁰⁵). Auf alle Fälle weist auch bei den bindungsisomeren Kupfer-Komplexen die Frequenzverschiebung der jeweils beobachteten Bande auf eine schwächere Ligandenfeldstärke des Sulfinato-O- im Vergleich zum Sulfinato-S-Liganden hin.

5.7 Einordnung des Sulfinato-O- und -S-Liganden in die spektrochemische Serie

Um die Aufspaltungsparameter für ein oktaedrisches Ligandenfeld $\Delta = 10\text{ Dq}$ des einzähnig O- und S-gebundenen p-Toluolsulfinat-Anions bestimmen zu können, muß nach Jørgensen¹⁰⁶) die Regel von der "mittleren Umgebung" angewandt werden. Dementsprechend gilt:

103) J.Ferguson, R.J.Belford und T.S.Piper, J. chem. Physics 37, 1569 (1962).

104) W.E.Hatfield und T.S.Piper, Inorg. Chem. 3, 841 (1964).

105) C.K.Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, S. 124, Pergamon Press, London (1962).

106) loc. cit. 105, S. 109.

$$\Delta [\text{Mbipy}_2(\text{RSO}_2)_2] = 2/3 \Delta [\text{Mbipy}_3]^{2+} + 1/3 \Delta [\text{M}(\text{RSO}_2)_6]^{4-} \quad (31)$$



Die 10 Dq-Werte kann man für $[\text{Cobipy}_3]^{2+}$ mit $10 \text{ Dq} = 12.670 \text{ cm}^{-1}$ (107) und für $[\text{Nibipy}_3]^{2+}$ mit $10 \text{ Dq} = 12.200 \text{ cm}^{-1}$ (108) voraussetzen. Setzt man nun die Werte aus Tab. 23 für die beiden Nickel-Isomeren ein, so erhält man für $10 \text{ Dq}[\text{Ni, Sulf-O}] = 6200 \text{ cm}^{-1}$ und für $10 \text{ Dq}[\text{Ni, Sulf-S}] = 10.400 \text{ cm}^{-1}$ für das hypothetische $[\text{Ni}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_6]^{4-}$ -Anion. Damit ist die Ligandenfeldstärke des Sulfinato-S-Ions vergleichbar mit der von Triäthylamin ($10 \text{ Dq} = 10.500 \text{ cm}^{-1}$ in $\{\text{Ni}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_6\}^{2+}$ (58)). Wenn nach Jørgensen (109) die empirische Beziehung $10 \text{ Dq} = f(\text{Ligand}) \cdot g(\text{Zentralion})$ herangezogen wird, so erhält man im Falle des Sulfinato-S-Ions mit $g(\text{Ni}^{2+}) = 8,9$ für $f = 1,17$. Dieser Wert erscheint vernünftig, obgleich es schwierig ist, die Ungenauigkeit von Gl. (31) abzuschätzen.

Andererseits ist der Wert für 10 Dq im Sulfinato-O-Typ sicherlich zu niedrig, denn die niedrigsten Aufspaltungsparameter in oktaedrischen Nickel(II)-Komplexen wurden für Fluorid-Koordination (110) mit $10 \text{ Dq} = 7250 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Im NiBr_2 ist zwar $10 \text{ Dq} = 6800 \text{ cm}^{-1}$, doch ist dies auf eine erniedrigte

107) R.A.Palmer und T.S.Piper, Inorg. Chem. 5, 864 (1966).

108) C.K.Jørgensen, Struct. Bonding 1, 3 (1966).

109) loc. cit. 105, S. 113.

110) R.G.Shulman, S.Sugano und K.Knox, Phys. Rev. 130, 512 (1963).

oktaedrische Symmetrie zurückzuführen¹¹¹⁾. Demnach ist es durchaus möglich, daß im O-isomeren $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Nipipy}_2$ der relativ niedrige 10 Dq-Wert durch eine gestörte oktaedrische Umgebung bewirkt wird.

Für das hypothetische $[\text{Co}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_6]^{4-}$ -Ion wird mittels Gl. (31) ein Wert für $10 \text{ Dq}[\text{Co}, \text{Sulf-O}] = 7735 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Aus diesem resultiert mit $g(\text{Co}^{2+}) = 9,3^{107)}$ ein Wert für $f = 0,83$ im Falle des O-gebundenen Sulfinat-Ions. Damit läßt sich der Sulfinato-O-Ligand in die Nähe des Chlorid-Anions in die spektrochemische Serie einordnen, was durchaus vernünftig erscheint. Auf alle Fälle erkennt man aus obigen Daten eindeutig, daß der Sulfinato-S-Ligand im Vergleich zum Sulfinato-O-Liganden die weitaus höhere Feldstärke besitzt.

5.8 Nephelauxetischer Effekt des Sulfinato-O- und -S-Liganden

Im Hinblick auf das nephelauxetische Verhältnis β in gemischten Komplexen gibt es keine entsprechend einfache Beziehung wie Gl. (31). Außerdem wurde kürzlich gezeigt, daß die Genauigkeit der Parameter B_{35} und β_{35} nur unter gewissen Einschränkungen zu verstehen ist, die von den vorhandenen Banden-Energien abhängen⁵⁸⁾. In den vorliegenden Nickel-Komplexen wurde B_{35} aus der Energie der zweiten Bande (${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$) bestimmt. Deshalb dürfen nur Ergebnisse aus demselben Berechnungsverfahren (Methode (a)⁵⁸⁾) für Vergleiche herangezogen werden.

Die Durchschnittswerte von β_{35} in Tab. 23 mit $\beta = 1,03$ und $0,97$

111) A.Ludi und W.Feitknecht, Helv. chim. Acta 46, 2226 (1963).

stimmen demnach gut mit denen von $[\text{Nien}_3]^{2+}$ ($\beta_{35} = 1,03$ nach Methode (a)⁵⁸⁾; en = Äthylendiamin) und $[\text{Niden}_3]^{2+}$ ($\beta_{35} = 0,99$ nach Methode (a)⁵⁸⁾; den = Diäthylentriamin) überein. Andererseits resultieren bei Anwendung von Methode (a)⁵⁸⁾ auf die Spektraldaten von $[\text{Nibipy}_3]^{2+}$ 108) für $B_{35} = 746,1 \text{ cm}^{-1}$ und für $\beta_{35} = 0,72$. Somit ist die Abnahme des Racahparameters B für interelektronische Abstoßung in den $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Nibipy}_2$ -Komplexen viel geringer als im $[\text{Nibipy}_3]^{2+}$ -Ion. Dies hat in den Mischkomplexen eine geringere kovalente Metall-Ligand-Wechselwirkung zur Folge als im $[\text{Nibipy}_3]^{2+}$.

Tab. 23. Spektrale Parameter des durchschnittlichen Feldes in den Bindungsisomeren $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ (M = Co, Ni; R = $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)

Verbindung	10 Dq [cm ⁻¹]	B ₃₅ ^{a)} [cm ⁻¹]	β_{35} ^{a, b)}	B ₃₃ ^{c)} [cm ⁻¹]	β_{33} ^{b, c)}
$(\text{RS(O)O})_2\text{Cobipy}_2$	11.025	817	0,84		
$(\text{RS(O)}_2)_2\text{Cobipy}_2$ ^{d)}	≈12.300	≈820	≈0,85		
$(\text{RS(O)O})_2\text{Nibipy}_2$	10.200	1070,8	1,03	825	0,79
$(\text{RS(O)}_2)_2\text{Nibipy}_2$	11.600	1015,4	0,97	821,8	0,79

a) Ungenauigkeit in 58) angegeben

b) $B(\text{Ni}^{2+}) = 1041 \text{ cm}^{-1}$; $B(\text{Co}^{2+}) = 971 \text{ cm}^{-1}$

c) aus dem Übergang ${}^3\text{A}_2(\text{t}_2^6\text{e}^2) \rightarrow {}^1\text{E}(\text{t}_2^6\text{e}^2)$ bestimmt

d) Einzelheiten im Text

Weniger ausgeprägte, doch ähnliche Ergebnisse erhält man im Falle der entsprechenden Kobalt-Isomeren. Nach analogen Berechnungen bei $[\text{Cobipy}_3]^{2+}$ ¹⁰⁸⁾ ergeben sich für $B_{35} = 791 \text{ cm}^{-1}$ und $\beta_{35} = 0,81$, während man bei den $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cobipy}_2$ -Komplexen für $B_{35} = 817 \text{ cm}^{-1}$ und $\beta_{35} = 0,84$ erhält. Es wird nochmals hervorgehoben, daß jeder Vergleich der nach Verfahren (a) ⁵⁸⁾ ermittelten spektralen Parameter durch experimentelle Ungenauigkeiten ⁵⁸⁾ etwas eingeschränkt wird. Das gleiche gilt in geringerem Maße auch für Verfahren (b) ⁵⁸⁾ in Kobalt(II)-Komplexen. Trotzdem sind die bei Nickel(II) beobachteten β -Werte sehr unterschiedlich und berechtigen durchaus zu der obigen Annahme über die Kovalenz in den betrachteten Sulfinato-Komplexen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Die Reaktionen des Rhodium(III)-chlorids mit Natriumorgano-sulfinate und sämtliche Additionsreaktionen der Bis(organo-sulfinate) mit Pyridin und 2,2'-Bipyridyl werden in Schlenk-rohren mit aufgesetztem Rückflußkühler durchgeführt. Zur Ab-spaltung von 2,2'-Bipyridyl aus den Tris(2,2'-bipyridyl)-me-tall(II)-bis(organo-sulfinat)- und Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexen ist es zweckmäßig, eine Durchflußextraktionsfritte nach Madeja⁸⁷⁾ zusätzlich zu verwenden. Ihre Ausführung gestattet einen störungsfreien und absolut sauberen Extraktionsverlauf. Alle Filtrationen erfolgen über G 3-Fritten. Wegen der leichten Oxydations- und Disproportionierungsmöglichkeit einiger Metallionen und ihrer Komplexe empfiehlt es sich, unter Schutzgasatmosphäre (N_2) zu arbeiten. Die verwendeten Lösungsmittel sind N_2 -ge-sättigt, die organischen zusätzlich wasserfrei.

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien

Die käuflichen Sulfinate NaO_2SR ($R = C_6H_5$, $p-CH_3C_6H_4$) (Fluka AG) werden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Natrium-methan-sulfinat erhält man durch Reduktion von CH_3SO_2Cl mit Zink-

staub und Umsetzen des Zinksalzes mit Na_2CO_3 ¹¹²⁾.
Wasserfreies Rhodium(III)-chlorid wurde freundlicherweise von der Firma Degussa, Hanau, zur Verfügung gestellt. Nach bekannten Vorschriften^{113,114)} wird es in die lösliche, wasserhaltige Form überführt. Die eingesetzten Bis(organosulfinate) des Chrom(II)³⁵⁾, Mangan(II)³⁵⁾, Eisen(II)³⁵⁾, Kobalt(II)³⁵⁾, Nickel(II)³⁵⁾ und Kupfer(II)⁴⁶⁾ werden nach den von den einzelnen Autoren beschriebenen Verfahren dargestellt.

3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung der Metalle und des Schwefels werden die Substanzen nach Wurtzschmitt¹¹⁵⁾ in der Parrbombe aufgeschlossen.

Chrom und Kupfer werden jodometrisch mit 0,1n-Natriumthiosulfat, dagegen Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel komplexometrisch mit 0,1n-Titriplex III (Merck) nach Schwarzenbach¹¹⁶⁾ bestimmt.

Schwefel wird als BaSO_4 gefällt und ausgewogen.

Den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt ermittelt

-
- 112) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IX, 4. Aufl., S. 292, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1955.
113) S.N.Anderson und F.Basolo, Inorg. Synth. 7, 214 (1963).
114) G.B.Kauffman und J.Hwa-San Tsai, Inorg. Synth. 8, 218 (1966).
115) B.Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).
116) G.Schwarzenbach, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E.Merck AG Darmstadt.

man durch Verbrennungsanalyse.

Die Sauerstoff-Analysen wurden von Dr.F.Pascher, Mikroanalytisches Laboratorium, Bonn, ausgeführt.

4. Bemerkungen zu den Messungen

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 7-Gitterspektrograph mit NaCl-Vorzerlegungsprisma. Für den langwelligen Bereich ($< 700 \text{ cm}^{-1}$) wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Die Proben wurden in fester Form als KBr-Preßlinge oder flüssig als Suspension in Nujol vermessen.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Festsubstanzen sind nach der Methode von Faraday bestimmt worden. Die Eichung der Waage erfolgte mit $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$. Alle Messungen wurden bei drei verschiedenen Feldstärken (5, 7 und 9 kGauss) durchgeführt, es wurde dabei keine Feldabhängigkeit beobachtet. Als diamagnetische Korrekturwerte wurden verwendet. (in 10^{-6} cgs/Mol):
 $\text{V}^{3+} = -10$; $\text{Cr}^{3+} = -11$; $\text{Fe}^{3+} = -10$; $\text{Rh}^{3+} = -22$; $\text{Cr}^{2+} = -14$;
 $\text{Mn}^{2+} = -14$; $\text{Fe}^{2+} = -13$; $\text{Co}^{2+} = -12$; $\text{Ni}^{2+} = -11$; $\text{Cu}^{2+} = -11$;
 $\text{CH}_3\text{SO}_2^- = -39$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^- = -76$; $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^- = -88$; $\text{H}_2\text{O} = -13$;
bipy = -105; py = -50. Das magnetische Moment μ_{eff} wurde aus der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = 2,84(\chi'_m \cdot T)^{1/2}$ abgeleitet, wobei χ'_m die korrigierte Molsuszeptibilität und T die Temperatur in $^\circ\text{K}$ darstellt.

Die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren wurden mit einem Friesseke und Höpfner-FHT 800 A-Spektrometer im Multiscaler-Betrieb aufgenommen, wobei ^{57}Co in Kupfer als Quelle diente. Die Isomerieverschiebung δ wurde entsprechend der Quellentemperatur korrigiert und gegen den Schwerpunkt des Spektrums von natürli-

chem Eisen (Eisenfolie) bei 293 bzw. 295° K gemessen. Die Bewegung der Quelle zum Absorber hin entspricht positiven Geschwindigkeiten.

Die Aufnahme der Elektronenspektren in Reflexion (Feststoffe) als auch in Absorption (wäßrige Lösungen in Quarzzellen) erfolgte mit einem Cary 14 Spektrophotometer. LiF wurde dabei als Standard verwendet. Die Lumineszenz-Untersuchungen wurden nach der Beschreibung von Gausmann und Schläfer¹¹⁷⁾ durchgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer Zelle von ca. 20 ml Inhalt mit zwei Platinelektroden (Widerstandskapazität $C = 0,46 \text{ cm}^{-1}$) mit einem Konduktometer der Firma Lautenschläger, München, durchgeführt.

1 Tris(organosulfinato-S)-Komplexe von Rhodium(III)

Allgemeine Vorschrift: 2 mMol $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe der äquivalenten Menge Natriumsulfinat mit aromatischem Organorest wird kräftig gerührt und einen Tag bei 50° umgesetzt. Die anfänglich rote Lösung wird heller, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Man filtriert, wäscht mehrmals mit Wasser, Äthanol und Äther in der angegebenen Reihenfolge und trocknet schließlich i. Hochvak.

1.1 $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_3\text{Rh(OH}_2)_3$

Ansatz: 526 mg (2 mMol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

1,3 g (7,1 mMol) $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na}$

117) H.Gausmann und H.Schläfer, J. chem. Physics 48, 4056 (1968).

Ausbeute: 1,0 g = 84 %

$C_{21}H_{27}O_9S_3Rh$ (622,29)

ber. C 41,94 H 4,40 S 15,45

gef. C 41,69 H 4,41 S 15,69

1.2 $(C_6H_5S(O)_2)_3Rh(OH_2)_3$

Ansatz: 526 mg (2 mMol) $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$

1,1 g (6,6 mMol) $C_6H_5SO_2Na$

Ausbeute: 0,9 g = 81 %

$C_{18}H_{21}O_9S_3Rh$ (580,27)

ber. C 37,22 H 3,67 S 16,57

gef. C 38,15 H 3,71 S 16,43

1.3 $(CH_3S(O)_2)_3Rh(OH_2)_3$

Eine Lösung von $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$ in 50 ml Äthanol versetzt man mit einem Überschuß von CH_3SO_2Na . Das Reaktionsgemisch wird 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein blaßgelber Niederschlag aus NaCl und Rh(III)-sulfinat. Nach dem Filtrieren wird sofort mit 20 ml Wasser (möglichst wenig) vom Frittenboden gelöst. Aus dieser wäßrigen Lösung fällt man mit 80 ml Aceton, filtriert wieder und nimmt nochmals mit Wasser auf. Dieses Umfällen wird mindestens einmal wiederholt, bis das Reaktionsprodukt analysenrein vorliegt und i. Vak. getrocknet werden kann.

Ansatz: 526 mg (2 mMol) $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$

700 mg (6,8 mMol) CH_3SO_2Na

Ausbeute: 400 mg = 53 %

$C_3H_{15}O_9S_3Rh$ (394,11)

ber. C 9,13 H 3,81 S 24,40

gef. C 9,15 H 3,27 S 23,92

2 Das Verhalten von Bis(organosulfinato-O,O')-metall(II)-Komplexen gegenüber Pyridin

2.1 Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-dipyridin-metall(II)-Komplexe von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel

Allgemeine Vorschrift: 5 mMol der entsprechenden Bis(p-toluolsulfinato) werden in 30 ml Pyridin suspendiert und 3 Stdn. bei 115° unter kräftigem Rühren umgesetzt. Aus der heißen Lösung scheiden sich nach dem Abkühlen feine Kristalle ab. Durch vorsichtiges Rühren und Übersichten mit THF läßt sich das Reaktionsprodukt nahezu quantitativ ausfällen. Man filtriert, wäscht gründlich mit THF, anschließend mit Äther, und trocknet i. Vak.

2.1.1 $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnpy_2$

Ansatz: 2,0 g (5 mMol) $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Mn(OH_2)_2$

30 ml Pyridin

Ausbeute: 2,5 g = 95 %

$C_{24}H_{24}N_2O_4S_2Mn$ (523,30)

ber. C 55,08 H 4,59 N 5,35 Mn 10,50

gef. C 54,99 H 5,29 N 5,22 Mn 10,29

2.1.2 $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe_{py}2$

Ansatz: 2,0 g (5 mMol) $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe(OH_2)_2$

30 ml Pyridin

Ausbeute: 2,4 g = 92 %

$C_{24}H_{24}N_2O_4S_2Fe$ (524,21)

ber. C 54,99 H 4,58 N 5,34 Fe 10,65

gef. C 55,25 H 4,66 N 4,88 Fe 10,51

2.1.3 $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Copy_2$

Ansatz: 2,0 g (5 mMol) $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Co(OH_2)_2$
30 ml Pyridin

Ausbeute: 2,5 g = 95 %

$C_{24}H_{24}N_2O_4S_2Co$ (527,29)

ber. C 54,67 H 4,55 N 5,31 Co 11,17

gef. C 54,87 H 4,80 N 5,94 Co 10,88

2.1.4 $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Nipy_2$

Ansatz: 2,0 g (5 mMol) $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2Ni(OH_2)_2$
30 ml Pyridin

Ausbeute: 2,4 g = 91 %

$C_{24}H_{24}N_2O_4S_2Ni$ (527,07)

ber. C 54,69 H 4,55 N 5,31 Ni 11,14

gef. C 55,17 H 4,48 N 5,87 Ni 10,79

2.2 Bis(methansulfinato)-tripyridin-eisen(II)

2.2.1 $(CH_3SO_2)_2Fe(OH_2)_2$

Eine Lösung von $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ in 50 ml Äthanol wird mit der entsprechenden Menge CH_3SO_2Na versetzt. Es fällt sofort ein Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird einen Tag bei

Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Den Rückstand wäscht man mit Äthanol und Aceton und löst ihn mit möglichst wenig Wasser (20 ml) von der Fritte. Die wäßrige Lösung wird mit 75 ml Aceton versetzt. Der gelblichweiße Niederschlag wird noch ein weiteres Mal mit Aceton umgefällt und ist nach dem Trocknen i. Vak. analysenrein.

Ansatz: 2,0 g (10 mMol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
2,2 g (22 mMol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Na}$

Ausbeute: 1,5 g = 60 %

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{Fe}$ (249,97)

ber. C 9,61 H 5,04 Fe 22,34

gef. C 10,06 H 4,83 Fe 22,19

2.2.2 $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{FePy}_3$

Die Suspension von $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$ in 30 ml Pyridin wird unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine klare, bräunlich-gelbe Lösung. Nach 2 - 3 Stdn. läßt man langsam abkühlen, wobei sich winzige, gelbglitzernde Kristalle abscheiden. Durch Versetzen mit 60 ml Äther fällt die restliche Menge des Endproduktes aus. Nach dem Filtrieren wird i. Vak. getrocknet.

Ansatz: 2,0 g (8 mMol) $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$
30 ml Pyridin

Ausbeute: 3,2 g = 90 %

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (451,14)

ber. C 45,22 H 4,65 N 9,31 Fe 12,38

gef. C 45,37 H 4,68 N 9,41 Fe 12,01

2.3 Bis(p-toluolsulfinato-S)-tetrapyridin-kupfer(II)

$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cu}(\text{OH})_2$ löst sich nach kurzem Rühren in 30 ml Pyridin. Die Lösung wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen vorsichtig mit THF überschichtet. Hierbei scheidet sich das Pyridin-Addukt manchmal als Öl ab. Dekantiert man das überstehende THF ab, ersetzt es durch neues und gibt etwa 2 - 3 ml 2,2'-Dimethoxypropan hinzu, so kommt es schließlich zur Kristallisation. Nach dem Filtrieren werden die blauen Nadeln i. Vak. getrocknet.

Ansatz: 1,0 g (2,5 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cu}(\text{OH})_2$
30 ml Pyridin

Ausbeute: 1,4 g = 86 %

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$ (689,96)

ber. C 59,19 H 4,93 N 8,12 Cu 9,21

gef. C 58,87 H 4,62 N 8,52 Cu 9,09

3 Das Verhalten von Bis(organosulfinato-O,O')-metall(II)-Komplexen des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers gegenüber 2,2'-Bipyridyl

3.1 Ligandenadditionsreaktionen von Bis(organosulfinato-O,O')-metall(II)-Komplexen

3.1.1 Verbindungen des Typs II, $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}$

3.1.1.1 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mnbip}$

$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH})_2$ wird in 50 ml Wasser suspendiert. Bei Zugabe eines Überschusses an 2,2'-Bipyridyl löst sich langsam das Mn(II)-sulfinat, bis nach längerem Rühren bei

70° eine gelbliche Lösung entsteht. Dieser wird i. Vak. bei 50° das Wasser bis zur Trockene entzogen. Den Rückstand schlämmt man nun in Aceton auf, um noch anhaftendes 2,2'-Bipyridyl zu entfernen, und filtriert ihn. Nach Waschen mit Äther erfolgt das Trocknen i. Hochvak.

Ansatz: 1,9 g (4,8 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2$
 1,6 g (10 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 2,4 g = 96 %

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Mn}$ (521,51)

ber. C 55,27 H 4,25 N 5,37 Mn 10,53

gef. C 54,99 H 4,49 N 5,37 Mn 10,26

3.1.1.2 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Mnbipy}$

$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2$ wird in 50 ml Pyridin mit überschüssigem 2,2'-Bipyridyl 5 Stdn. bei 50° umgesetzt. Anfangs entsteht eine klare, bräunlichgelbe Lösung, aus der schon nach kurzer Zeit weiße Kristalle ausfallen. Nach Filtrieren vom Lösungsmittel wäscht man den Rückstand mehrmals gründlich mit Aceton und Äther und identifiziert ihn als $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mnpy}_2$ (vgl. 2.1.1). Das Filtrat wird bis auf 15 ml eingeeengt und mit 75 ml THF versetzt, wobei ein blaßgelber Feststoff ausfällt, der filtriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

Ansatz: 2,0 g (5 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2$
 1,7 g (11 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 1,5 g = 58 %

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Mn}$ (521,51)

ber. C 55,27 H 4,25 N 5,37 Mn 10,53

gef. C 55,51 H 4,74 N 5,80 Mn 10,21

3.1.1.3 (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Febipy

Zu einer Suspension von (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Fe(OH₂)₂ in 60 ml THF gibt man im Überschuß 2,2'-Bipyridyl und läßt 2 Stdn. bei 65° reagieren. Das anfangs gelblichweiße Eisen(II)-sulfinat verändert mit der Zeit seine Farbe nach blauviolett und bleibt nach dem Filtrieren auf der Fritte als Rückstand zurück, der mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

Ansatz: 0,8 g (2 mMol) (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Fe(OH₂)₂
0,5 g (3 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 1,0 g = 96 %

C₂₄H₂₂N₂O₄S₂Fe (522,42)

ber. C 55,18 H 4,24 N 5,36 Fe 10,69

gef. C 55,13 H 4,25 N 5,15 Fe 10,79

3.1.1.4 (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Cubipy

Die entsprechenden Mengen von (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cu(OH₂)₂ und 2,2'-Bipyridyl werden einen Tag in Aceton bei 50° umgesetzt. Nach Filtrieren vom Lösungsmittel wäscht man den Niederschlag mehrmals mit Aceton und trocknet ihn i. Hochvak.

Ansatz: 1,0 g (2,5 mMol) (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cu(OH₂)₂
0,5 g (3 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 1,2 g = 93 %

C₂₄H₂₂N₂O₄S₂Cu (529,86)

ber. C 54,39 H 4,15 N 5,28

gef. C 54,36 H 4,33 N 5,10

3.1.2 Verbindungen des Typs III, (RSO₂)₂Mbipy₂

3.1.2.1 (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Crbipy₂

(p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cr(OH₂)₂ löst sich in Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl in 50 ml H₂O nach Erwärmung auf 50°. Dabei entsteht eine klare, rotviolette Lösung, die nach 3 Stdn. so stark eingengt wird, bis ein tiefblaues Öl zurückbleibt. Dann versetzt man mit 3 ml 2,2'-Dimethoxypropan und mit 60 ml Äther und rührt, bis (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Crbipy₂ als schwarzblaues Kristallpulver anfällt, das filtriert und i. Vak. getrocknet wird. Die Verbindung ist extrem luftempfindlich.

Ansatz: 0,8 g (2 mMol) (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cr(OH₂)₂

0,7 g (4,5 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 1,2 g = 89 %

C₃₄H₃₀N₄O₄S₂Cr (674,65)

ber. C 60,48 H 4,45 N 8,30 Cr 7,71

gef. C 60,10 H 4,82 N 8,53 Cr 7,52

3.1.2.2 (p-CH₃C₆H₄S(O)₂)₂Febipy₂

(p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Fe(OH₂)₂ wird in 40 ml Pyridin mit überschüssigem 2,2'-Bipyridyl drei Tage unter Rühren bei 115° umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert, und der gelbe Rückstand mit 20 ml Pyridin gewaschen. Es stellt sich heraus, daß dieses Nebenprodukt identisch ist mit (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Feipy₂ (vgl. 2.1.2). Nach dem Einengen des Filtrats versetzt man mit 75 ml THF. Der entstehende tiefrote Niederschlag wird abfiltriert, mit 30 ml THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Ansatz: 2,6 g (6,5 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$
2,3 g (15 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 2,3 g = 52 %

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (678,33)

ber. C 60,25 H 4,43 N 8,26 Fe 8,23

gef. C 60,14 H 4,66 N 8,61 Fe 8,35

3.1.2.3 $(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Febipy}_2$

Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift in 3.1.2.2; das dabei gelb anfallende Nebenprodukt ist identisch mit $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fepy}_3$ (vgl. 2.2.2).

Ansatz: 1,0 g (4 mMol) $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$
1,9 g (12 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 1,2 g = 57 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (526,34)

ber. C 50,16 H 4,18 N 10,64 Fe 10,61

gef. C 49,89 H 4,51 N 10,42 Fe 10,55

3.1.2.4 $(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Febipy}_2$

Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift in 3.1.1.3; die Farbe des Endproduktes ist dunkelviolett.

Ansatz: 1,0 g (4 mMol) $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$
1,4 g (9 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 1,8 g = 86 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (526,34)

ber. C 50,16 H 4,18 N 10,64 Fe 10,61

gef. C 49,74 H 4,42 N 10,53 Fe 10,33

3.1.2.5 (p-CH₃C₆H₄S(O)₂)₂Cubipy₂

(p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cu(OH₂)₂ wird mit 2,2'-Bipyridyl (Überschuß) in 40 ml Pyridin einen Tag bei 100° gerührt. Dabei bildet sich eine klare, rotbraune Lösung, aus der Pyridin abgezogen wird, bis ein braunrotes Öl zurückbleibt. Jetzt nimmt man in 10 - 20 ml Wasser (möglichst wenig) auf und versetzt mit 100 ml Aceton. Die dabei entstehenden blauen Kristalle filtriert man nach zwei Tagen ab, wäscht mit Äther nach und trocknet sie i. Hochvak.

Ansatz: 2,2 g (5 mMol) (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cu(OH₂)₂
2,3 g (15 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 2,6 g = 76 %

C₃₄H₃₀N₄O₄S₂Cu (685,96)

ber. C 59,50 H 4,41 N 8,16 Cu 9,26

gef. C 59,02 H 4,59 N 8,13 Cu 9,43

3.1.2.6 (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Cubipy₂

Man löst (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cu(OH₂)₂ mit einem Überschuß an 2,2'-Bipyridyl bei Raumtemperatur in Wasser. Es bildet sich eine dunkelgrüne, klare Lösung, der möglichst bei Raumtemperatur i. Hochvak. über P₄O₁₀ Wasser entzogen wird. Letzte Reste Feuchtigkeit werden durch Zugabe von 2,2'-Dimethoxypropan entfernt. Nach Aufschlämmung in Äther und mehrstündigem Rühren wird der feinkristalline, leuchtendgrüne Rückstand filtriert, mit Äther einmal gewaschen und nur kurze Zeit i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet.

Ansatz: 2,2 g (5 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cu}(\text{OH}_2)_2$
 1,7 g (11 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 3,2 g = 93 %

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$ (685,96)

ber. C 59,50 H 4,41 N 8,16 Cu 9,26

gef. C 60,14 H 4,51 N 7,86 Cu 9,01

3.1.3 Verbindungen des Typs IV, $[\text{Mbipy}_3][\text{RSO}_2]_2$

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Aufschlammung der entsprechenden Bis(organosulfinato-O,O')-diaquo-metall(II)-Komplexe in 50 ml Wasser gibt man unter Rühren 2,2'-Bipyridyl, wobei die in Wasser ursprünglich unlöslichen Verbindungen nach und nach unter Bildung einer klaren, farbigen Lösung reagieren. Man erwärmt anschließend ca. 1 Stde. auf 50° , um noch letzte Reste in Lösung zu bringen, läßt abkühlen, filtriert von überschüssigem 2,2'-Bipyridyl ab und engt das Filtrat bis zur ersten Kristallabscheidung langsam ein. Anhaftendes Wasser wird schließlich mit P_{40} i. Hochvak. entfernt. Ausbeute nahezu quantitativ.

3.1.3.1 $[\text{Febipy}_3][\text{CH}_3\text{SO}_2]_2$

Ansatz: 2,0 g (8 mMol) $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2$

3,9 g (25 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Reaktionszeit: 2 Stdn.; schwarzrote Lösung

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (682,59)

ber. C 56,26 H 4,39 N 12,30 Fe 8,18

gef. C 55,90 H 4,80 N 11,76 Fe 8,01

3.1.3.2 [Febipy₃][p-CH₃C₆H₄SO₂]₂

Ansatz: 5,0 g (12 mMol) (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Fe(OH₂)₂
5,6 g (36 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Reaktionszeit: 3 Stdn.; schwarzrote Lösung

C₄₄H₃₈N₆O₄S₂Fe.2 H₂O (870,45)

ber. C 60,60 H 4,82 N 9,65 Fe 6,41

gef. C 60,67 H 4,59 N 9,21 Fe 6,65

3.1.3.3 [Cobipy₃][p-CH₃C₆H₄SO₂]₂

Ansatz: 5,5 g (13,6 mMol) (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Co(OH₂)₂
6,6 g (42 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Reaktionszeit: 5 Stdn.; braungelbe Lösung

C₄₄H₃₈N₆O₄S₂Co (837,53)

ber. C 63,05 H 4,54 N 10,03 Co 7,02

gef. C 62,88 H 5,10 N 9,42 Co 7,21

3.1.3.4 [Nibipy₃][p-CH₃C₆H₄SO₂]₂

Ansatz: 6,0 g (14,8 mMol) (p-CH₃C₆H₄SO₂)₂Ni(OH₂)₂
7,0 g (44,8 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Reaktionszeit: 4 Stdn.; rote Lösung

C₄₄H₃₈N₆O₄S₂Ni (837,31)

ber. C 63,10 H 4,54 N 10,05 Ni 7,04

gef. C 62,48 H 5,01 N 9,87 Ni 6,83

3.2 Ligandenabspaltungsprozesse an Tris(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-bis(organosulfinaten) und Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexen

3.2.1 Bindungsisomere Bis(organosulfinato)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe von Eisen, Kobalt und Nickel

Allgemeine Vorschrift: Der entsprechende Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplex $[\text{Mbipy}_3][\text{RSO}_2]_2$ wird auf den Frittenboden einer Durchflußextraktionsfritte gebracht und so lange mit 100 ml Aceton unter Rückfluß behandelt, bis das Aceton farblos abläuft. Dabei bleibt auf der Fritte als unlöslicher Rückstand stets der betreffende O-isomere Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplex zurück, während sich im Filtrat nach dem Einengen die entsprechende S-isomere Bis(p-toluolsulfinato-S)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Verbindung durch Versetzen mit Äther abscheiden läßt. Im Falle der Methansulfinat-Verbindung $[\text{Febipy}_3][\text{CH}_3\text{SO}_2]_2$ entsteht umgekehrt das O-isomere $(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{O})_2\text{Febipy}_2$ im Filtrat, und das S-isomere $(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2)_2\text{Febipy}_2$ auf dem Frittenboden.

3.2.1.1 (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Febipy₂

Ansatz: 5,3 g (6,1 mmol) $[\text{Febipy}_3][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$

Ausbeute: 3,8 g = 93 %

Reaktionszeit: 1 Stde.; tiefrot ablaufende Lösung

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (678,33)

ber. C 60,25 H 4,43 N 8,26 O 9,45 S 9,45 Fe 8,23

gef. C 60,56 H 4,36 N 8,04 O 10,03 S 9,12 Fe 7,99

Mol.-Gew. 599 (osmometr. in DMSO)

Leitfähigkeit: $\Lambda = 16,85 \text{ cm}^2/\text{Mol.}\Omega$ (Pyridin, 22°)

3.2.1.2 $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Febipy}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Ansatz: 5,3 g (6,1 mMol) $[\text{Febipy}_3][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Ausbeute: 300 mg = 7 %

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (714,33)

ber. C 57,16 H 4,76 N 7,84 O 13,44 S 8,98 Fe 7,81

gef. C 57,24 H 4,63 N 8,09 O 13,76 S 9,08 Fe 8,02

Gewichtsverlust über P_4O_{10} : Einwaage 357,20 mg

(0,51 mMol) $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Febipy}_2$; gef. 19,11 mg

(= 2 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{2+}$) H_2O

Leitfähigkeit: $\Lambda = 19,20 \text{ cm}^2/\text{Mol.}\Omega$ (Pyridin, 22°)

3.2.1.3 $(\text{CH}_3\text{S(O)}_2)_2\text{Febipy}_2$

Ansatz: 2,7 g (4 mMol) $[\text{Febipy}_3][\text{CH}_3\text{SO}_2]_2$

Ausbeute: 1,1 g = 53 %

Reaktionszeit: 4 Stdn.; violett ablaufende Lösung

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (526,34)

ber. C 50,16 H 4,18 N 10,64

gef. C 49,30 H 4,30 N 10,89

3.2.1.4 $(\text{CH}_3\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$

Ansatz: 2,7 g (4 mMol) $[\text{Febipy}_3][\text{CH}_3\text{SO}_2]_2$

Ausbeute: 0,8 g = 38 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (526,34)

ber. C 50,16 H 4,18 N 10,64

gef. C 49,81 H 4,24 N 10,25

3.2.1.5 (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Cobipy₂

Ansatz: 2,1 g (2,5 mMol) [Cobipy₃][p-CH₃C₆H₄SO₂]₂

Ausbeute: 1,55 g = 91 %

Reaktionszeit: 12 Std.; gelblich ablaufende Lösung

C₃₄H₃₀N₄O₄S₂Co (681,41)

ber. C 59,85 H 4,41 N 8,22 S 9,40 Co 8,65

gef. C 59,66 H 4,44 N 8,02 S 9,61 Co 8,78

3.2.1.6 (p-CH₃C₆H₄S(O)₂)₂Cobipy₂

Ansatz: 2,1 g (2,5 mMol) [Cobipy₃][p-CH₃C₆H₄SO₂]₂

Ausbeute: 135 mg = 8 %

C₃₄H₃₀N₄O₄S₂Co (681,41)

ber. C 59,85 H 4,41 N 8,22 S 9,40 Co 8,65

gef. C 59,10 H 4,38 N 8,68 S 9,69 Co 8,52

3.2.1.7 (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Nibipy₂

Ansatz: 2,3 g (2,8 mMol) [Nibipy₃][p-CH₃C₆H₄SO₂]₂

Ausbeute: 1,8 g = 95 %

Reaktionszeit: 6 Std.; rötlichgelb ablaufende Lösung

C₃₄H₃₀N₄O₄S₂Ni (681,19)

ber. C 59,90 H 4,41 N 8,22 S 9,40 Ni 8,63

gef. C 59,96 H 4,44 N 8,50 S 9,29 Ni 8,52

Leitfähigkeit: $\Lambda = 20,73 \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$ (Dimethylformamid, 23°)

3.2.1.8 (p-CH₃C₆H₄S(O)₂)₂Nibipy₂

Ansatz: 2,3 g (2,8 mMol) [Nibipy₃][p-CH₃C₆H₄SO₂]₂

Ausbeute: 94 mg = 5 %

$C_{34}H_{30}N_4O_4S_2Ni$ (681,19)

ber. C 59,90 H 4,41 N 8,22 S 9,40 Ni 8,63

gef. C 60,28 H 4,52 N 8,74 S 9,17 Ni 8,41

Leitfähigkeit: $\Lambda = 21,81 \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$ (Dimethylformamid, 23°)

3.2.2 Irreversible Umwandlung der bindungsisomeren Komplexe

$(RS(O)O)_2M\text{bipy}_2$ in $(RS(O)_2)_2M\text{bipy}_2$

3.2.2.1 M = Fe; in Pyridin

Allgemeine Vorschrift: $(RS(O)O)_2\text{Febipy}_2$ ($R = \text{CH}_3$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) in 30 ml Pyridin wird mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei färbt sich die anfänglich dunkelgrüne Lösung rot. Der schwarzrote Niederschlag wird von der Pyridinlösung abgetrennt, diese stark eingeengt und mit 75 ml THF versetzt, wobei tiefrotes $(RS(O)_2)_2\text{Febipy}_2$ ($R = \text{CH}_3$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) ausfällt. Schließlich wird filtriert, mit THF gewaschen und i. Vak. getrocknet.

3.2.2.1.1 R = CH₃

Ansatz: 1,05 g (2mmol) $(\text{CH}_3\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$

Ausbeute: 0,85 g = 81 %

Reaktionszeit: 12 Stdn.

$C_{22}H_{22}N_4O_4S_2Fe$ (526,34)

ber. C 50,16 H 4,18 N 10,64

gef. C 49,81 H 4,23 N 10,76

3.2.2.1.2 R = p-CH₃-C₆H₄

Ansatz: 690 mg (1,02 mmol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$

Ausbeute: 450 mg = 66 %

Reaktionszeit: 50 Stdn.

$C_{34}H_{30}N_4O_4S_2Fe$ (678,33)

ber. C 60,25 H 4,43 N 8,26

gef. C 60,48 H 4,63 N 8,09

3.2.2.2 M = Fe; R = p-CH₃C₆H₄; in der Schmelze

Man schmilzt (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Febipy₂ in einer Ampulle unter N₂ ab und heizt diese vorsichtig in einem Ölbad auf 170 - 180°. Mit dem Schmelzvorgang tritt augenblicklich ein Farbumschlag nach rot auf. Nach dem Abkühlen wird der Schmelzkuchen fein zerrieben und mit 50 ml Aceton unter Rühren kurz aufgekocht. Man filtriert, engt das Filtrat ein und fällen mit 60 ml Äther rotes (p-CH₃C₆H₄S(O)₂)₂Febipy₂ aus, das nach Waschen mit Äther und Trocknen i. Hochvak. analysenrein vorliegt.

Ansatz: 660 mg (0,97 mmol) (p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Febipy₂

Ausbeute: 400 mg = 62 %

$C_{34}H_{30}N_4O_4S_2Fe$ (678,33)

ber. C 60,25 H 4,43 N 8,26

gef. C 59,70 H 4,36 N 8,32

3.2.2.3 M = Ni; R = p-CH₃C₆H₄; in Pyridin

(p-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Nibipy₂ wird in 40 ml Pyridin 60 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In der braungelben Lösung entsteht ein blaugrauer Niederschlag, den man abfiltriert. Die Pyridinlösung wird eingeeengt, und mit 75 ml THF ein grünliches Gemisch aus beiden Isomeren ausgefällt. Den Niederschlag filtriert man ab, trocknet ihn kurz und erhitzt mit 100 ml Aceton zum Sieden. Nach

dem Filtrieren wird die Acetonlösung eingeengt und mit 75 ml Äther versetzt, wobei rosafarbenes $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Nibipy}_2$ ausfällt, das man nach Waschen mit Äther i. Vak. trocknet.

Ansatz: 2,1 g (3 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Nibipy}_2$

Ausbeute: 0,44 g = 21 %

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Ni}$ (681,19)

ber. C 59,90 H 4,41 N 8,22

gef. C 59,72 H 4,56 N 8,60

3.2.2.4 M = Cu; R = $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; in Pyridin

Man erhitzt $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Cubipy}_2$ in 30 ml Pyridin ca. 20 Stdn. unter Rückfluß. Aus der braunroten Lösung wird Pyridin bis zur Trockene abgezogen. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser und versetzt diese Lösung mit mindestens 80 ml Aceton, wobei blaues $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Cubipy}_2$ ausfällt, das nach Filtrieren und Waschen mit Äther i. Vak. getrocknet wird.

Ansatz: 1,4 g (2 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)}_2)_2\text{Cubipy}_2$

Ausbeute: 1,05 g = 75 %

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$ (685,96)

ber. C 59,50 H 4,41 N 8,16

gef. C 59,02 H 4,59 N 7,65

3.2.3 Bis(p-toluolsulfinato)-2,2'-bipyridyl-metall(II)-Komplexe von Eisen und Kupfer

Allgemeine Vorschrift: $[\text{Febipy}_3][\text{RSO}_2]_2$ bzw. $(\text{RS(O)}_2)_2\text{Febipy}_2$ (R = $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) werden auf einer Durchflußextraktionsfritte mit siedendem Aceton behandelt. Das Extraktionsmittel läuft

mit roter Farbe bzw. farblos durch den Frittenboden. Auf der Fritte bleibt schließlich blauviolett $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$ zurück, das nach Waschen mit Äther und kurzem Trocknen i. Vak. analysenrein vorliegt.

3.2.3.1 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$ aus $[\text{Febipy}_3][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]_2$

Ansatz: 3,4 g (3,9 mMol) $[\text{Febipy}_3][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$

Ausbeute: 1,6 g = 79 %

Reaktionszeit: 72 Stdn.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (522,42)

ber. C 55,18 H 4,24 N 5,36 Fe 10,69

gef. C 55,38 H 4,19 N 5,34 Fe 10,79

3.2.3.2 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$ aus $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$

Ansatz: 1,35 g (2 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Febipy}_2$

Ausbeute: 0,9 g = 85 %

Reaktionszeit: 50 Stdn.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (522,42)

ber. C 55,18 H 4,24 N 5,36

gef. C 55,35 H 4,38 N 5,34

3.2.3.3 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)})_2\text{Febipy}_2$ aus $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$

Man rührt $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$ und 2,2'-Bipyridyl in 30 ml Pyridin bei 115° so lange, bis die Farbe der anfänglich blaugrünen Lösung nach rot umschlägt (ca. 60 Stdn.). Danach trennt man den schwarzroten Niederschlag ab, engt die Pyridinlösung bis zur Hälfte des Volumens ein und fällt mit 50 ml THF ein rotes, zähes Produkt aus, das nach kurzem Rühren feinpulvrig anfällt. Schließ-

lich wird filtriert, mit 20 ml Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Ansatz: 1,5 g (2,9 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Febipy}$
0,5 g (3,1 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 1,2 g = 61 %

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (678,33)

ber. C 60,25 H 4,43 N 8,26

gef. C 60,37 H 4,28 N 8,44

3.2.3.4 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}$ aus $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}_2$

Die Abspaltung von 2,2'-Bipyridyl wird in 30 ml Aceton bei etwa 50° vorgenommen und ist bereits nach einer Stunde beendet. Dabei entsteht aus dem vorher leuchtendgrünen Pulver eine grasgrüne Verbindung. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der Rückstand mehrmals mit Aceton gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Ansatz: 0,7 g (1 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}_2$

Ausbeute: 0,5 g = 95 %

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$ (529,86)

ber. C 54,39 H 4,15 N 5,28 Cu 11,99

gef. C 53,96 H 4,02 N 4,86 Cu 12,30

3.2.3.5 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}_2$ aus $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}$

Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 3.1.2.6.

Ansatz: 1,2 g (2 mMol) $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}$

0,5 g (3,1 mMol) 2,2'-Bipyridyl

Ausbeute: 1,3 g = 92 %

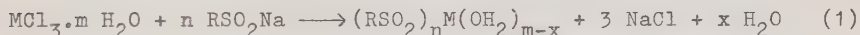
$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$ (685,96)

ber. C 59,50 H 4,41 N 8,16

gef. C 60,14 H 4,51 N 7,86

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Abhandlung befaßt sich zunächst mit der Darstellung einfach gebauter Tris(organosulfinate) von Übergangsmetallen der V., VI. und VIII. Nebengruppe und ihrer strukturellen Untersuchung auf IR- und elektronenspektroskopischem sowie magnetochemischem Wege. Diese Verbindungen entstehen durch Umsetzung von Metall(III)-chloriden mit Natrium-organosulfinate in Wasser oder Äthanol im Temperaturbereich 20 - 100°:



R = CH₃, C₆H₅, p-CH₃C₆H₄

M = V, Cr, Fe; m = 4, n = 3, x = 4

M = Rh; m = 3, n = 3, x = 0

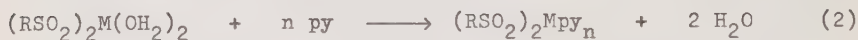
Aus den IR-Spektren geht insbesondere hervor, daß in den Tris(sulfinate) des Vanadins, Chroms und Eisens die RSO₂⁻-Liganden zweizählig über beide Sauerstoff-Atome an das Metall-Ion gebunden sind, wodurch eine oktaedrische Konfiguration mit D₃-Symmetrie resultiert. Dagegen erfolgt die Verknüpfung in den wasserhaltigen Tris(sulfinate) des Rhodiums einzählig über Schwefel mit pseudooktaedrischer Anordnung der Liganden (C_{3v}-Mikrosymmetrie).

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Sulfinato-O,O'-Komplexe, und im Falle des Eisens die ⁵⁷Fe-Mössbauerspektren, werden im Temperaturbereich 77 - 294° K untersucht. Die aufgrund der IR-Spektren diskutierten Strukturen der genannten Tris(sulfinate) lassen sich auch mit Hilfe ihrer Elektronenspektren er-

härten. Hieraus resultieren die spektralen Parameter $10 Dq$, B_{35} und β_{35} , wonach der Sulfinato-O,O'-Ligand RSO_2^- ($R = CH_3$, C_6H_5 , $p-CH_3C_6H_4$) in der spektrochemischen Serie in die Nähe von DMSO einzuordnen ist. Luminiszenzuntersuchungen an Chrom(III)-Sulfinaten ergeben eine breite Fluoreszenzbande bei ca. 11.200 cm^{-1} . Sie sind somit die ersten Beispiele für sauerstoffverknüpfte Chrom(III)-Komplexe, die ausschließlich Fluoreszenz zeigen.

Für die Bildung von Tetrakis(methansulfinato-O,O')-zirkonium(IV) aus $(\pi-C_5H_5)_2ZrCl_2$ und CH_3SO_2Na läßt sich ein möglicher Reaktionsmechanismus diskutieren, wonach Äthanol als Lösungsmittel eine ziemlich "aktive" Rolle übernimmt.

In einem weiteren Abschnitt wird das Verhalten von Bis(organo-sulfinato)-diaquo-metall(II)-Komplexen einiger 3d-Elemente gegenüber Pyridin und 2,2'-Bipyridyl untersucht. So erhält man verschiedene Pyridin-Addukte durch einfache Austauschreaktionen in Pyridin:



$n = 2$: $M = Mn, Fe, Co, Ni$; $R = p-CH_3C_6H_4$

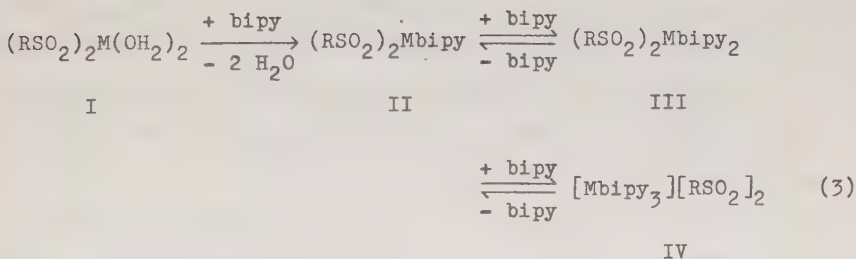
$n = 3$: $M = Fe$; $R = CH_3$

$n = 4$: $M = Cu$; $R = p-CH_3C_6H_4$

Zusammensetzung und Struktur der neu dargestellten, pseudooktaedrischen Verbindungen resultieren aus Elementaranalyse, IR- und Elektronenspektren sowie magnetochemischen Daten. Die IR-Spektren weisen in Abhängigkeit von der Zahl der koordinierten Pyridinmoleküle auf unterschiedliche Verknüpfungsarten hin.

So ist die Bindung in diesen Komplexen mit $n = 2$ vom Sulfinato-O,O'-Typ, mit $n = 3$ sowohl vom Sulfinato-O- als auch vom -O,O'-Typ und schließlich mit $n = 4$ vom Sulfinato-S-Typ.

Das Verhalten gegenüber 2,2'-Bipyridyl läßt sich in strenger Abhängigkeit vom Lösungsmittel durch folgende Umsetzungsreihe formulieren:



$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}; \text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4; \text{M} = \text{Fe}; \text{R} = \text{CH}_3$

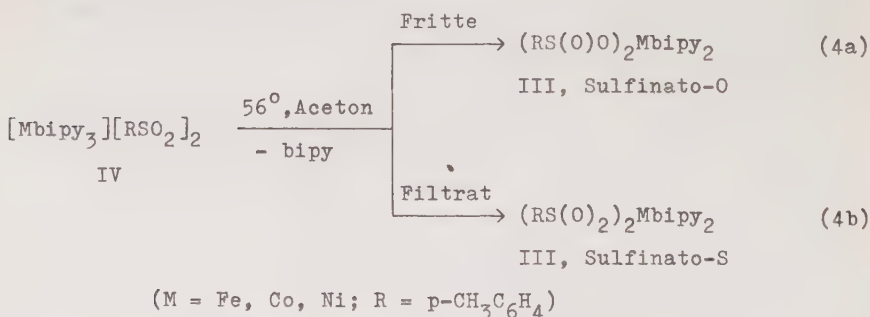
Oktaedrische Sulfinato-O,O'-Komplexe ($\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) vom Typ II bilden sich durch Additionsreaktionen bei $\text{M} = \text{Mn}$ in Wasser (oder THF) und $\text{M} = \text{Fe}$ in THF. In Pyridin erhält man allerdings bei $\text{M} = \text{Mn}$ einen vierfach koordinierten Sulfinato-S-Komplex vom Typ II.

Bei $\text{M} = \text{Co}$ und Ni (Darstellung in THF) sind bereits sechsfach koordinierte Sulfinato-O-Komplexe vom Typ III bekannt. In dieser Arbeit wird die Reihe der Sulfinato-O-Komplexe mit $\text{M} = \text{Cu}$, Cr ($\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; Darstellung in H_2O) und $\text{M} = \text{Fe}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$; Darstellung in THF) erweitert. Bei der Addition von 2,2'-Bipyridyl an Verbindungen vom Typ I in Pyridin erhält man speziell mit $\text{M} = \text{Fe}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) und $\text{M} = \text{Cu}$ ($\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) Sulfinato-S-Komplexe des Typs III. Im Rahmen dieser Additions-

reaktionen gelingt es, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel auch Strukturisomere vom Typ II mit $M = Mn$ ($R = p-CH_3C_6H_4$) und Bindungsisomere vom Typ III mit $M = Fe$ ($R = CH_3$) und $M = Cu$ ($R = p-CH_3C_6H_4$) darzustellen.

Durch Einwirkung von 2,2'-Bipyridyl auf die Sulfinato-0,0'-Komplexe des Typs I in Wasser erhält man schließlich mit $M = Fe, Co, Ni$ ($R = p-CH_3C_6H_4$) und $M = Fe$ ($R = CH_3$) die ionogenen Tris(2,2'-bipyridyl)-Sulfinate vom Typ IV. Die strukturellen Nachweise für alle hier erstmals beschriebenen Komplexe erfolgen auf IR-, elektronenspektroskopischem und magnetochemischem Wege.

Wird umgekehrt gezielt 1 Mol 2,2'-Bipyridyl mit Aceton aus den Tris(2,2'-bipyridyl)-Sulfinaten vom Typ IV abgespalten, so gelangt man zu bindungsisomeren Sulfinaten des Typs III. In ein und derselben Reaktion entstehen dabei Bis(organosulfinato)-bis(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-Komplexe des Typs $(RSO_2)_2Mbipy_2$ mit einzähniger O- und S-Verknüpfung:

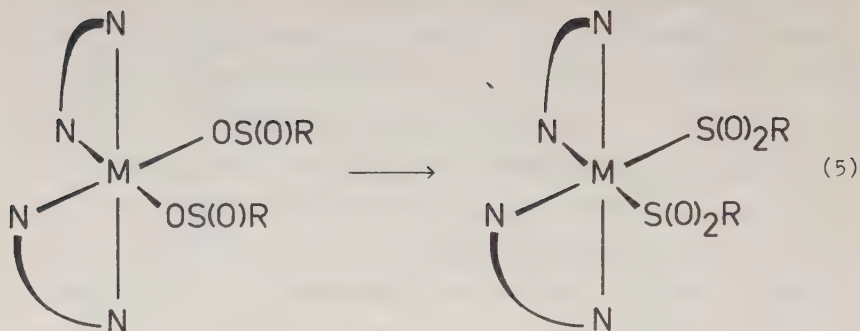


Zur besseren Unterscheidung des Bindungstyps eignet sich eine neue Beziehung, wonach die Verhältniszahlen $V_{as}(SO_2)/V_s(SO_2)$ bzw. $V(SO)/V_{as}(SOM)$ für die einzelnen Verknüpfungsarten charakteristisch sind.

Bemerkenswerterweise sind die O-gebundenen Eisen(II)-Sulfinate high-spin- und die S-gebundenen low-spin-Komplexe. Ihre ^{57}Fe -Mössbauerspektren zeigen eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E = 2,65$ bzw. $0,31$ mm/sec und eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0,99$ bzw. $0,31$ mm/sec. Auch ihre magnetischen Momente von $\mu_{\text{eff}} = 5,27$ bzw. $0,95$ B.M. sind charakteristisch für $^5\text{T}_2$ - bzw. $^1\text{A}_1$ -Grundzustände im Eisen(II)-Ion.

Aus den d-d-Übergängen in den Elektronenspektren der bindungs-isomeren Komplexe $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) werden die Durchschnittswerte für 10 Dq , B_{35} und β_{35} ermittelt. Danach läßt sich der Sulfinato-O-Ligand in der spektrochemischen Serie in die Nähe des Cl^- -Anions einordnen, wogegen die Ligandenfeldstärke des S-gebundenen Sulfinat-Ions mit der von Triäthylamin vergleichbar ist. Aufgrund des nephelauxetischen Verhältnisses liegt in den Mischkomplexen $(\text{RSO}_2)_2\text{Mbipy}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) eine weitaus geringere kovalente Metall-Ligand-Wechselwirkung vor als im entsprechenden $[\text{Mbipy}_3]^{2+}$ -Kation.

Bemerkenswert erscheint, daß man die thermodynamisch instabileren Sulfinato-O-Komplexe des Eisens, Nickels und Kupfers in der Schmelze bzw. in Pyridin irreversibel in die beständigeren S-Bindungsisomeren überführen kann:



Bei längerer Einwirkung von Aceton auf die Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexe des Typs IV geht ausschließlich Eisen über Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-eisen(II) vom Typ III in Bis(p-toluolsulfinato-O,O')-2,2'-bipyridyl-eisen(II) vom Typ II über. Gleichung (3) läßt sich speziell für $M = \text{Fe}$ ($R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) von II über III nach IV reversibel formulieren. Bis(p-toluolsulfinato-O)-bis(2,2'-bipyridyl)-kupfer(II) spaltet ebenfalls 1 Mol 2,2'-Bipyridyl ab unter reversibler Bildung des vierfach koordinierten Sulfinato-O-Komplexes $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}$.

LEBENS LAUF

Ingo-Peter Lorenz,

geboren am 31. Januar 1944 in Grenzeck/Schlesien
als Sohn des Gutsinspektors Erwin Lorenz und
seiner Ehefrau Edeltraut, geb. Kimmer

Schulbildung und Studium:

1950 - 1954 Volksschule in Pirkensee/Oberpfalz

1954 - 1956 Oberrealschule in Sulzbach-Rosenberg

1956 - 1963 Oberrealschule in Schwandorf

Reifezeugnis dieser Schule vom 17. Juli 1963

Seit dem Wintersemester 1963/64 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 1. Dezember 1966

Diplomchemiker-Hauptexamen im Juli 1969

Diplomarbeit von September 1969 bis März 1970:

"Präparative Untersuchungen über die Metall-Ligand-Bindung
in Tris- und Tetrakis(sulfinato)-Komplexen von Übergangs-
metallen."

Seit April 1970 Doktorand am Institut für Anorganische
Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

